

THÈSES

présentées à la

Faculté des Sciences de l'Université de Nancy

pour obtenir

le Grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par

Michel GANTOIS

Maitre Assistant à la Faculté des Sciences de Nancy

1^{re} THÈSE — ÉTUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE DES TRANSFORMATIONS DES ALLIAGES OR-CUIVRE DE COMPOSITIONS REMARQUABLES Au Cu ET Au Cu₃ ET DE CERTAINS ALLIAGES TERNAIRES Au Cu Ni.

2^{me} THÈSE — LE BÉRYLLIUM DUCTILE.

Soutenues le mars 1966, devant la Commission d'Examen

MM. J. AUBRY,

Président

H. BIZETTE
R. GUILLIEN
R. FAIVRE

} *Examineurs*

J. LAVAL,

Invité

Digitized by the Internet Archive
in 2026

THÈSES

présentées à la

Faculté des Sciences de l'Université de Nancy

pour obtenir

le Grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par

Michel GANTOIS

Maître Assistant à la Faculté des Sciences de Nancy

1^{re} THÈSE — **ÉTUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE DES TRANSFORMATIONS DES ALLIAGES OR-CUIVRE DE COMPOSITIONS REMARQUABLES Au Cu ET Au Cu₃ ET DE CERTAINS ALLIAGES TERNAIRES Au Cu Ni.**

2^{me} THÈSE — **LE BÉRYLLIUM DUCTILE.**

Soutenues le mars 1966, devant la Commission d'Examen

MM. J. AUBRY, *Président*

H. BIZETTE
R. GUILLIEN
R. FAIVRE *Examineurs*

J. LAVAL, *Invité*

Doyen : M. AUBRY

Assesseur : M. GAY

Doyens honoraires : MM. CORNUBERT - DELSARTE - URION - ROUBAULT

Professeurs honoraires : MM. CROZE - RAYBAUD - LAFFITTE - LERAY - JULY LAPORTE - EICHHORN - GODEMENT - DUBREUIL - L. SCHWARTZ - DIEUDONNE - DE MALLEMANN - LONGCHAMBON - LETORT - DODE - GAUTHIER - GOUDET - OLMER CORNUBERT - CHAPELLE - GUERIN - WAHL

Maîtres de conférences honoraires : MM. LIENHART - PIERRET

Professeurs

MM. URION	Chimie biologique	* MALAPRADE	Chimie
DELSARTE	Analyse supérieure	MANGENOT	Botanique
ROUBAULT	Géologie	GAYET	Physiologie
CAPELLE	Mécanique rationnelle	BONVALET	Mécanique appliquée
VEILLET	Biologie animale	HADNI	Physique
BARRIOL	Chimie théorique	* BASTICK	Chimie
BIZETTE	Physique	* KERN	Minéralogie
GUILLIEN	Electronique	DUCHAUFOUR	Pédologie
GIBERT	Chimie physique	GARNIER	Agronomie
LEGRAS	Mécanique rationnelle	* WEPPE	Minéralogie appliquée
BOLFA	Minéralogie	NEEL	Chimie organ. indust.
NICLAUSE	Chimie	BERNARD	Géologie appliquée
FAIVRE	Physique appliquée	* CHAMPIER	Physique
AUBRY	Chimie minérale	* GAY	Chimie biologique
COPPENS	Radiogéologie	* REGNIER	Physico-chimie
DUVAL	Chimie	STEPHAN	Zoologie
FRUHLING	Physique	* CONDE	Zoologie
HILLY	Géologie	* WERNER	Botanique
LE GOFF	Génie chimique	EYMARD	Calcul différent. & int.
SUHNER	Physique expérimentale	LEVISALLES	Chimie organique
CHAPON	Chimie biologique	Mme HERVE	Méthodes mathémat.
HEROLD	Chimie miné. indust.		de la physique
SCHWARTZ B.	Exploitation minière	* GOSSE	Mécanique physique

Année scolaire 1965-1966

* Professeur titulaire à titre personnel

Maîtres de Conférences

Mme BASTICK	Chimie M.P.C. (Epinal)	BLAZY	Minéralogie appliquée
MM. GUDEFIN	Physique	JANOT	Physique M.P.C.
ROCCI	Géologie	JACQUIN	Pédologie et chim.ag.
VUILLAUME	Psychophysiologie	MAINARD	Physique M.G.P.
FRENTZ	Biologie animale	CACHAN	Entomologie appliquée
HORN	Physique propédeut.	MARTIN	Chimie M.P.C.
LAFON	Physique (I.S.I.N.)	N.	Probabilités et stat.
MARI	Chimie (I.S.I.N.)	N.	Mécanique (I.S.I.N.)
AUROUZE	Géologie	N.	Mathématiques
FELDEN	Physique théorique nuc.	N.	Mécanique expérim.
DEVIOT	Physique du solide	N.	Génie chimique
FLECHON	Physique M.P.C.	N.	Mathématiques M.P.C.
Me1 HUET	Mathématiques S.P.C.N.	N.	Mathématiques S.P.C.N.
MM. VIGNES	Métallurgie	N.	Mathématiques appl.
BALESDENT	Thermodynamique chim.ap	N.	Mécanique des fluides
		N.	Physiologie animale

A Mon Maître

Monsieur le Professeur René FAIVRE

Hommage respectueux

A mes Parents

A ma Femme

AVANT PROPOS

Pendant très longtemps, deux conceptions différentes s'affrontèrent dans l'interprétation des transformations ordre-désordre des alliages or-cuivre. Certains auteurs proposaient en effet un mécanisme de transformation du premier ordre, alors que d'autres envisageaient un mécanisme du second ordre.

Prenant comme critère des transformations du premier ordre la propriété d'entraîner le franchissement d'un domaine biphasé du diagramme d'équilibre, A. Pianelli (9) étudia le diagramme d'équilibre dans l'état solide des alliages or-cuivre autour des compositions remarquables AuCu et AuCu₃. Il s'attacha surtout à établir les points de transformation d'alliages de compositions s'écartant des compositions stoechiométriques puisque la méthode qu'il utilisait ne permet pas "de distinguer expérimentalement une transformation du premier ordre d'une transformation du second ordre lorsqu'on se place très exactement à une composition remarquable" (9) pour laquelle les deux lignes conjuguées paraissent pratiquement confondues. Il a conclu que les transformations ordre-désordre des alliages or-cuivre sont des transformations du premier ordre.

Il nous a paru intéressant de compléter ces résultats importants par une étude plus quantitative et ceci en partant de deux points de vue différents : d'une part, essayer de mettre clairement en évidence la nature de la transformation des alliages de compositions remarquables AuCu et AuCu₃ et d'autre part, étudier à la fois le diagramme d'équilibre et la nature de la transformation dans le cas d'alliages ternaires dérivés de ces compositions par substitution partielle d'un élément voisin à l'un ou l'autre des deux éléments.

Le critère que nous avons utilisé pour distinguer un processus du premier ordre d'un processus du second ordre lorsque les alliages ont exactement une composition stoechiométrique, est l'étude des variations d'une grandeur intensive du système en fonction d'une variable d'état. La variable intensive que nous avons choisie est le paramètre d'ordre à grande distance S qui subit une discontinuité dans ses variations en fonction de la variable d'état T (température d'équilibre) si la transformation est du premier ordre.

L'élément M que nous avons choisi pour réaliser l'étude partielle du diagramme d'équilibre ternaire AuCu M est le nickel. Des considérations portant sur la taille et la valence de cet élément, toutes deux assez voisines de celles du cuivre, ont orienté notre choix. De plus, il nous a semblé que le fait que les systèmes nickel-cuivre et or-nickel possèdent, le premier à toute température, le second aux températures élevées, une seule phase solide, véritable solution solide de substitution, est un élément favorable. Les résultats que nous avons obtenus dans l'étude de ces alliages montrent que notre choix du nickel comme troisième élément est en fait assez heureux.

L'ensemble de notre étude a été effectué au moyen de la diffraction et de la diffusion des rayons X sur des poudres de ces alliages. Les expériences ont été réalisées soit sur des échantillons conservés par trempe à la température ambiante, soit directement à la température d'équilibre. Nous tenons, à ce sujet, à remercier Monsieur A. PIANELLI, Maître de Recherches au CNRS, qui a mis à notre disposition le four Rigaku Denki, dont il a mis au point la régulation thermique programmée. Par ailleurs, nos mesures précises d'intensité des raies Debye-Scherrer et nos mesures d'intensité diffusée ont été considérablement facilitées par l'emploi du diffractomètre CGR 31 qui comprend, d'une part un discriminateur d'impulsions, d'autre part un canal à vide.

Nous tenons à remercier également Monsieur Jean HERTZ qui effectue actuellement au laboratoire une étude microcalorimétrique des transformations d'alliages or-cuivre et or-cuivre-nickel. Notre collaboration a été particulièrement fructueuse et nous a permis d'avoir un point de vue assez général dû à la confrontation des résultats de deux techniques expérimentales fondamentalement différentes. Sans cette collaboration et en particulier sans les résultats (19) qu'il a bien voulu nous communiquer avant publication, nous pensons qu'une partie de ce travail n'aurait pas eu une interprétation aussi complète.

Nous remercions Monsieur Gérard BECK qui a effectué les mesures de vitesse de refroidissement de nos échantillons au cours des différentes trempes utilisées et Monsieur VIGUE qui a programmé les calculs réalisés à la machine électronique CAE 510 du Centre de Calcul automatique de Monsieur le Professeur LEGRAS.

L'ensemble des résultats que nous exposons ici sont loin d'être complets ou définitifs. En particulier, l'étude de la phase désordonnée par diffusion des rayons X dans le fond continu d'un diagramme de poudre doit être considérée comme une tentative dont les résultats sont encourageants certes, mais encore très incomplets. Cette technique peut, sans aucun doute, être considérablement améliorée.

Ces travaux ont été réalisés au Laboratoire de Physique de l'Etat Métallique de la Faculté des Sciences de Nancy dirigé par Monsieur René FAIVRE, Professeur à la Faculté des Sciences et Directeur Scientifique de l'Ecole Nationale Supérieure de la Métallurgie et de l'Industrie des Mines de Nancy. Nous tenons à remercier Monsieur le Professeur René FAIVRE pour les encouragements et l'ensemble des conseils qu'il nous a prodigués au cours de cette étude.

Nous remercions Monsieur le Professeur G. CHAUDRON, Membre de l'Institut et Monsieur J. LAVAL, Membre de l'Institut et Professeur au Collège de France, qui ont bien voulu présenter à l'Académie des Sciences plusieurs notes représentant respectivement l'aspect métallographique et l'aspect physique de ces travaux. Nous tenons également à remercier bien sincèrement Monsieur le Professeur LAVAL d'avoir accepté de venir à Nancy pour participer à la constitution de notre jury de thèse.

Nous exprimons aussi nos remerciements les plus vifs et les plus respectueux à Monsieur le Doyen J. AUBRY et à Monsieur le Professeur H. BIZETTE qui ont accepté, avec une grande amabilité, d'examiner notre travail et de faire partie de la Commission d'examen de la Faculté des Sciences de Nancy.

PLAN GENERAL

CHAPITRE I - Méthodes expérimentales

- A - Elaboration et mise en condition des alliages
- B - Technique de mesure des intensités des rayons X diffractés ou diffusés.
- C - Valeurs théorique et expérimentale des intensités de diffraction.

CHAPITRE II - Définition et mesure des paramètres d'ordre à longue et à courte distance.

- A - Définition des paramètres d'ordre à longue distance
- B - Mesure expérimentale du paramètre d'ordre à longue distance S.
- C - Définition et mesure des paramètres d'ordre à courte distance.

CHAPITRE III - Etude de la transformation ordre-désordre de l'alliage binaire de composition équiatomique AuCu et des alliages ternaires or-cuivre-nickel dérivés de l'alliage AuCu.

- A - Alliage binaire équiatomique AuCu.
- B - Etude des alliages ternaires or-cuivre-nickel
 - I) Diagramme d'équilibre
 - II) Influence du nickel sur l'état d'ordre maximum que peut atteindre l'alliage.
 - III) Etude des différents états d'équilibre des alliages ternaires de composition $\text{Au}_{0,50}(\text{Cu}(1-x), \text{Ni}x)_{0,50}$ contenant plus de 3 at. % de nickel et ordonné à grande distance.
 - IV) Etude de la phase désordonnée

- C - Etude qualitative de la cinétique de la transformation



CHAPITRE IV - Etude de la transformation de l'alliage de composition stoechiométrique AuCu_3 .

- Appendices
- N° I - Interprétation du diagramme de diffraction des rayons X par une poudre d'une solution solide binaire de substitution.

CHAPITRE IV - Etude de la transformation de l'alliage de composition
stoechiométrique AuCu_3

Appendices

- N° 1 - Interprétation du diagramme de diffraction des rayons X par une poudre d'une solution solide binaire de substitution.
- N° 2 - Effet simultané de l'ordre à courte distance et de la taille des atomes sur la diffusion des rayons X par les solutions solides de substitution.

CHAPITRE I

METHODES EXPERIMENTALESA - Elaboration et mise en condition des alliages

Les différents alliages ont été préparés à partir d'or à 99,99 %, de cuivre à 99,998 % et de nickel à 99,999 % soit au four Chaudron Garvin, c'est-à-dire en atmosphère légèrement réductrice, soit, en plus petites quantités, dans une ampoule de vycor préalablement scellée sous vide.

Au cours de l'élaboration au four Chaudron Garvin, nous établissons d'abord un vide primaire dans le four froid. Pendant le chauffage, la désorption des gaz et, en particulier, de l'oxygène, provoque la combustion d'une faible partie de la résistance en graphite ce qui donne une atmosphère d'autant plus réductrice que la température est plus élevée. Nous n'avons, en pratique, relevé aucune trace d'oxydation sur les alliages élaborés de cette manière. La fusion est réalisée à 1200°C dans un creuset d'alumine dans lequel nous avons effectué des fusions préalables de cuivre. Nous avons observé en effet que, dans ces conditions, les réactions entre les alliages et le creuset sont réduites au minimum. Cependant, nous limitons encore les risques de contamination en ne prolongeant pas la fusion au delà de 15 minutes. Un contrôle spectrographique montre qu'il n'y a pratiquement aucune trace d'aluminium dans nos alliages. Cette méthode permet d'élaborer des alliages de masse comprise entre 10 et 30 g..

Dans le cas des lingots de masse inférieure à 10 g, nous opérons sous vide en ampoule de vycor.

Dans l'un et l'autre cas, les pertes en masse de l'alliage au cours de la fusion ne sont jamais importantes. Nous avons constaté qu'elles restent toujours inférieures au 1/2000 de la masse totale fondue ce qui nous permet d'ajuster avec précision la composition de l'alliage à la valeur que nous avons choisie.

Les alliages élaborés en ampoule de vycor sont homogénéisés dans l'ampoule même pendant 8 jours à 800°C environ. Les alliages élaborés au four à résistance de graphite sont homogénéisés à la même température en

atmosphère d'hydrogène dans un four vertical. Des mélanges de poudre provenant de différentes parties du lingot donnent des clichés de rayons X à raies très fines. Le lingot ainsi préparé et homogénéisé est donc effectivement homogène à l'échelle de sensibilité du paramètre cristallin c'est-à-dire mieux que $\pm 0,1$ at. Au %. Dans le cas de certains alliages binaires et, en particulier de ceux qui présentent une composition remarquable de paramètres parfaitement connus, nous vérifions cette composition par mesure précise du paramètre cristallin. Le cliché est obtenu par transmission à l'aide d'une chambre de Seeman-Bohlin de 100 mm de diamètre associée à un monochromateur à quartz courbe. Nous utilisons le chlorure de sodium comme étalon. Les raies utilisées se trouvent dans le domaine de meilleur stigmatisme et l'interpolation entre deux raies voisines du chlorure de sodium, ayant des angles de Bragg différant de 6° environ, est faite sur un agrandissement (10 fois environ) obtenu au microphotomètre enregistreur. Le calcul montre que les mesures sont faites à $\pm 5 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$ près, ce qui nous permet de conclure que la composition de nos alliages de composition stoechiométrique AuCu est égale à $50 \pm 0,1$ at. % d'or.

Après homogénéisation, les alliages sont mis en poudre à la lime. Les particules métalliques provenant de l'usure de l'outil sont séparées à l'aimant. La fraction de poudre qui passe au tamis de 150 est conservée. Elle est traitée de façon différente selon que l'on désire ou non faire des mesures précises des intensités des rayons X.

1) - Dans le cas où l'on se contente d'une simple identification des phases, la poudre est répartie dans des ampoules de pyrex scellées sous vide. Le traitement thermique est effectué pendant 8 jours environ dans des fours à régulation du type Chévenard fonctionnant en "tout ou peu". Dans le tube laboratoire du four, l'ampoule de pyrex et le couple de mesure de la température sont placés dans un bloc de cuivre afin d'amortir les fluctuations de température de courte durée et de faible amplitude et de connaître avec précision la température de traitement thermique de notre échantillon. Moyennant une certaine surveillance de la température, on atteint une régulation de $\pm 1^\circ\text{C}$ entre 200 et 500°C .

Après traitement thermique, les alliages sont trempés à l'air calme. L'étude de leur cliché de diffraction est faite par transmission à l'aide d'une chambre multiple de de Wolf munie d'un monochromateur. Nous opérons en rayonnement K_α du cuivre.

2) - Dans le cas où nous désirons faire des mesures précises d'intensité au goniomètre de Berthold à compteur, ce qui nécessite l'emploi d'échantillons parallélépipédiques de $25 \times 20 \times 1 \text{ mm}^3$ environ, nous préparons un fritté composé de deux ou trois couches dont la première, constituée par les particules les plus fines, constitue la majeure partie du volume diffractant. C'est ainsi que, dans certains cas, nous avons utilisé des préparations à deux couches dont l'une est formée de particules de dimensions moyennes $D < 35\mu$ et l'autre de grains tels que $35\mu < D < 50\mu$. Dans d'autres cas les préparations sont à trois couches $D < 35\mu$; $35\mu < D < 50\mu$; $50\mu < D < 80\mu$. Ainsi, nous concilions l'impératif de notre technique de mesure des intensités diffractées qui veut que le rayonnement direct soit totalement absorbé par l'échantillon, les conditions de dimensions imposées par notre désir de réduire au minimum l'influence des phénomènes d'extinction primaire et secondaire et notre souci d'économiser un alliage coûteux.

Nous opérons, pour agglomérer la poudre, dans un moule à compression sous une pression d'environ 5 t/cm^2 . Nous avons obtenu ainsi des plaquettes dont l'épaisseur varie entre 0,5 et 2 mm. Le traitement thermique de ces échantillons se fait en atmosphère d'hydrogène dans un four vertical (figure I). Un tube laboratoire en mullite se termine par deux têtes étanches refroidies à l'eau. La tête supérieure est munie d'une arrivée d'hydrogène et de huit supports permettant de suspendre autant d'échantillons dans le four. Un dispositif électromagnétique permet de tremper rapidement les alliages dans un bac plein d'eau fixé à la partie inférieure du four. L'enroulement chauffant et l'isolation thermique du four ont été étudiés en vue de limiter au maximum les gradients de température. Des expériences ont montré qu'une zone verticale de 80 mm de hauteur environ est, à l'équilibre, à température pratiquement uniforme. Le couple de mesure des températures traverse, sans contact électrique, la tête supérieure ; sa soudure est située au voisinage immédiat des échantillons.

La régulation du four est réalisée en "tout ou rien" à l'aide d'un régulateur galvanométrique et d'un couple chromel-alumel placé au voisinage de la résistance de chauffage. La qualité de la régulation associée à l'isolement thermique du four permettent de ne déceler pendant plusieurs jours aucune variation de température lorsque les mesures sont faites avec un pyromètre potentiométrique ordinaire. On peut estimer que la température de maintien avant trempe est définie à $0,2^\circ\text{C}$ près.

Grâce à l'amabilité de G. Beck, nous avons tracé la courbe de refroidissement de trempe obtenue dans ces conditions en utilisant, comme enregistreur, un tube cathodique. Le couple thermoélectrique se trouvait au cœur de l'échantillon.

Four de traitement thermique sous atmosphère d'hydrogène

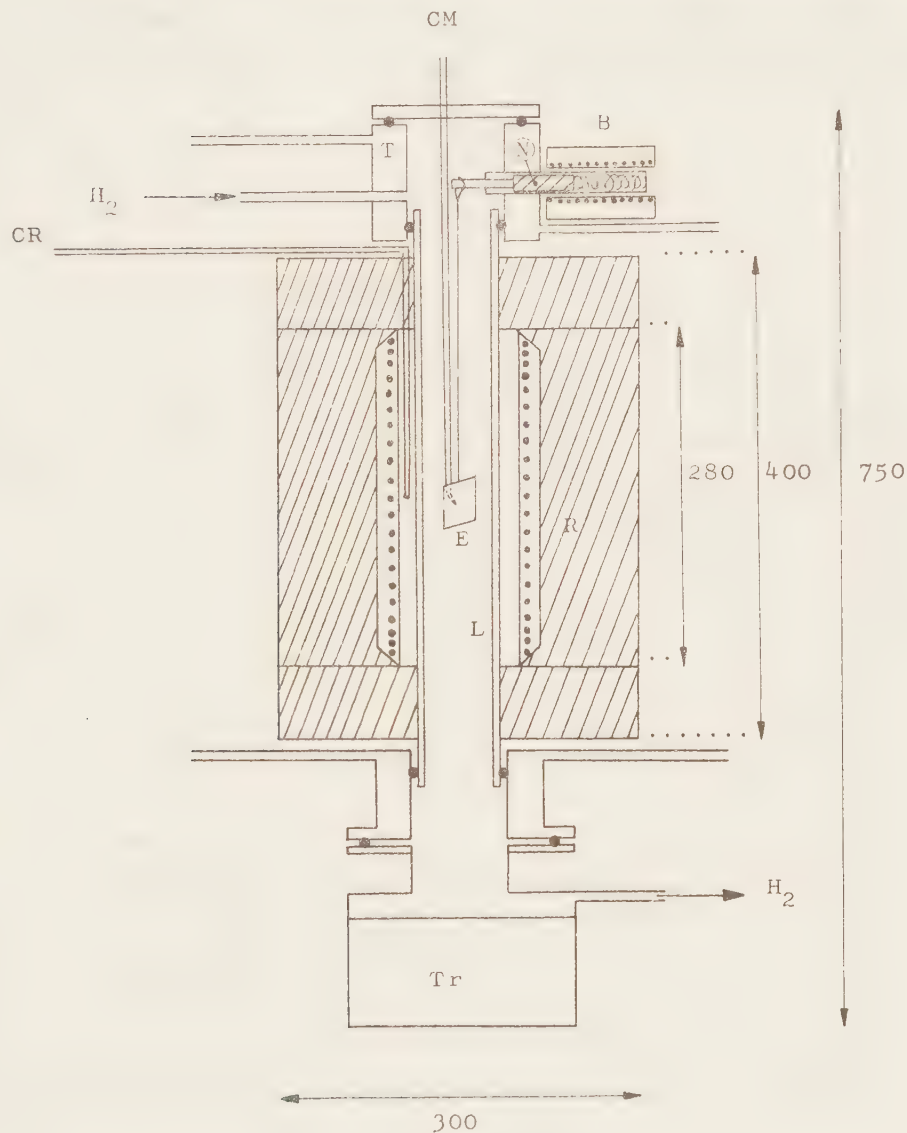
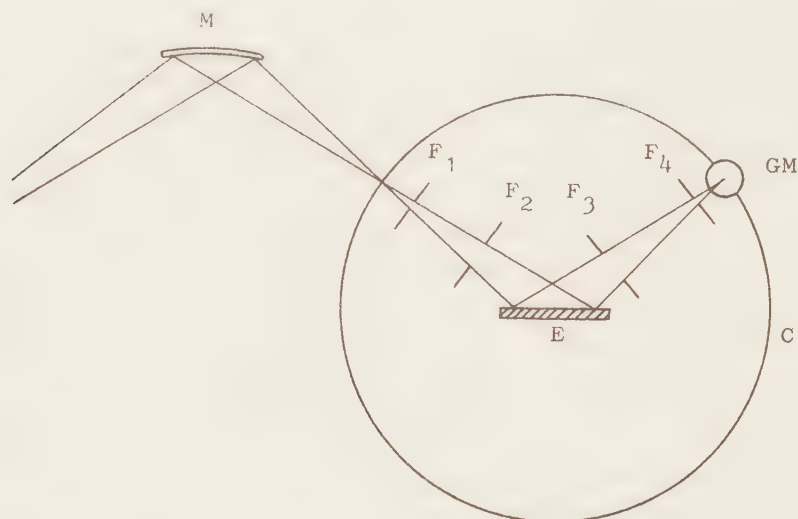


Figure I

CM : couple de mesure de la température ; CR : couple de régulation
 T : tête étanche refroidie à l'eau ; N : noyau de fer doux qui est attiré par la bobine B lorsqu'elle est alimentée. Lorsque la bobine n'est pas sous tension, le noyau N est maintenu en place par un ressort de rappel.
 E : échantillon ; L : tube laboratoire en mullite ; R : enroulement chauffant noyé dans du ciment réfractaire ; ///// : isolement en bourre d'amiante ; Tr : bac de trempe.
 La tête supérieure du four comporte 8 supports d'échantillon à noyau de fer doux.

B - Technique de mesure des intensités des rayons X diffractés ou diffusés

Les mesures d'intensité sont effectuées à l'aide d'un goniomètre de Berthold associé à un monochromateur à lame de quartz courbe. Nous opérons par réflexion suivant le montage classique représenté sur la figure II.



- M monochromateur
 F_1, F_2, F_3, F_4 fentes de réglage
 C cercle goniométrique
 GM compteur
 E échantillon

Figure II

Schéma de principe du goniomètre à compteur - Montage de Bragg

Au début de ce travail, nous utilisions l'ensemble de diffraction CGR cristallobloc 30 dans lequel l'intensité du faisceau de rayons X est stabilisée à l'aide d'une cellule au sulfure de cadmium et dont l'électronique, un peu sommaire, ne permet l'utiliser ni un compteur proportionnel ni un compteur à scintillations. Par ailleurs, les fluctuations de certains facteurs difficilement contrôlables et notamment de la température ambiante réduisent considérablement l'efficacité du procédé de stabilisation.

Au cours de notre dernière année de préparation de thèse, nous avons employé l'ensemble CGR cristallobloc 31 qui nous a permis d'effectuer des mesures plus précises et plus reproductibles. La stabilisation du débit du générateur est pratiquement insensible aux conditions ambiantes. L'électronique, plus complète, permet l'emploi d'un compteur proportionnel complété par un discriminateur d'impulsions. De plus, le trajet des rayons X entre le monochromateur et le compteur se fait dans le vide grâce à un conduit terminé, à ses deux extrémités, par des fenêtres constituées par une feuille mince de mylar.

Performance de l'ensemble de diffraction Cristallobloc 30

Une étude systématique de la stabilité de ce générateur qui consiste à suivre l'intensité, soit du faisceau direct convenablement affaibli, soit d'une réflexion sélective, révèle des fluctuations de l'ordre de $\pm 1\%$ sur des périodes d'une dizaine d'heures. Sur des périodes de quinze jours environ, on observe un affaiblissement important du faisceau de rayons X. Cet affaiblissement est dû à une pollution de l'anticathode démontable du tube. Ces faits nous ont conduit à effectuer, avec cet appareil, des mesures s'étendant, au plus, sur une dizaine d'heures en prenant la précaution de mesurer chaque fois une intensité de référence.

L'utilisation d'échantillons très épais et de grande surface, le fonctionnement à puissance relativement élevée (environ 500 W avec l'anticathode de cobalt), nous permet d'obtenir des raies de diffraction très intenses. Aussi pouvons nous utiliser une méthode de mesure des intensités diffractées à la fois rapide et précise. Nous enregistrons, à l'aide d'un numérateur muni d'une minuterie, le nombre d'impulsions fournies par le compteur qui se déplace à une vitesse très faible ($0,1^\circ/\text{mn}$ ou $0,05^\circ/\text{mn}$) devant le pic de diffraction : nous obtenons ainsi un nombre d'impulsions proportionnel à la somme de l'intensité intégrale de la raie et de l'intensité du fond continu. Pour obtenir l'intensité intégrale du pic de diffraction, nous retranchons à ce nombre total le nombre d'impulsions comptées, pendant le même temps, dans le fond continu qui entoure le pic.

Cette technique présente l'inconvénient de conduire à des erreurs considérables lorsque l'on effectue des mesures sur des raies faibles donnant un nombre de coups faibles. On sait en effet que, dans le cas de mesures à nombre de coups N constant, l'erreur relative est égale à $N^{-1/2}$. Elle est de l'ordre de 1% pour un comptage de $N = 10^4$ coups. L'expérience nous a montré que l'on peut atteindre une précision statistique voisine de cette valeur lorsque l'on mesure, aux faibles vitesses de déplacement du

compteur que nous utilisons habituellement, des raies dont l'intensité intégrale est mesurée par plus de 10^4 coups. En pratique, nous comptons couramment entre $2 \cdot 10^4$ et $3 \cdot 10^5$ coups. Cette nécessité d'utiliser uniquement des taux de comptage élevés risque de faire sortir de la région linéaire de la courbe de réponse de l'ensemble compteur-numérateur. Aussi avons nous dû étudier de très près les conditions d'emploi pratique de notre compteur et de l'échelle de comptage.

Le constructeur indique respectivement comme temps mort 8 s pour le compteur et 15 s pour l'échelle de comptage. C'est donc l'échelle qui limite la linéarité de la réponse de l'ensemble. Si t est le temps mort de cet ensemble et N_1 le nombre de coups comptés, le nombre de coups réels N est tel que $N \simeq N_1 / (1 - N_1 t)$ si le rapport N_1 / N n'est pas trop différent de 1. Pour $t = 15 \mu$ s les écarts relatifs à la linéarité sont donc :

- 0,5 % pour 200 cs/s
- 1 % pour 500 cs/s
- 1,5 % pour 1000 cs/s
- 3 % pour 2000 cs/s

Nous avons vérifié ces résultats entre 0 et 1000 cs/s en utilisant la méthode des filtres multiples. Nous avons utilisé des filtres de fer pur de 7 microns d'épaisseur. Si n est le nombre de filtres se trouvant devant le faisceau, le nombre de coups comptés est :

$$N = N_0 \exp. - \mu x n$$

où μ est le coefficient d'absorption linéaire du fer et x l'épaisseur du filtre.

La figure III montre que la courbe de variations de $\log_{10} N$ en fonction de n est effectivement une droite de pente $\mu x / 2,303$. Notre circuit de comptage peut donc être considéré comme linéaire jusqu'à des taux de comptage voisins de 1000 cs/s. Nous n'avons pratiquement jamais dépassé ces taux au cours de nos mesures.

Le diffractomètre CGR 30 a été équipé par A. Pianelli et P. Weinland d'un four Rigaku Denki fonctionnant sous vide ou en atmosphère contrôlée (1). Ces chercheurs ont mis au point un ensemble de dispositifs permettant d'obtenir une très grande sécurité et un fonctionnement automatique. Il comprend notamment un dispositif de mise sous vide, un dispositif

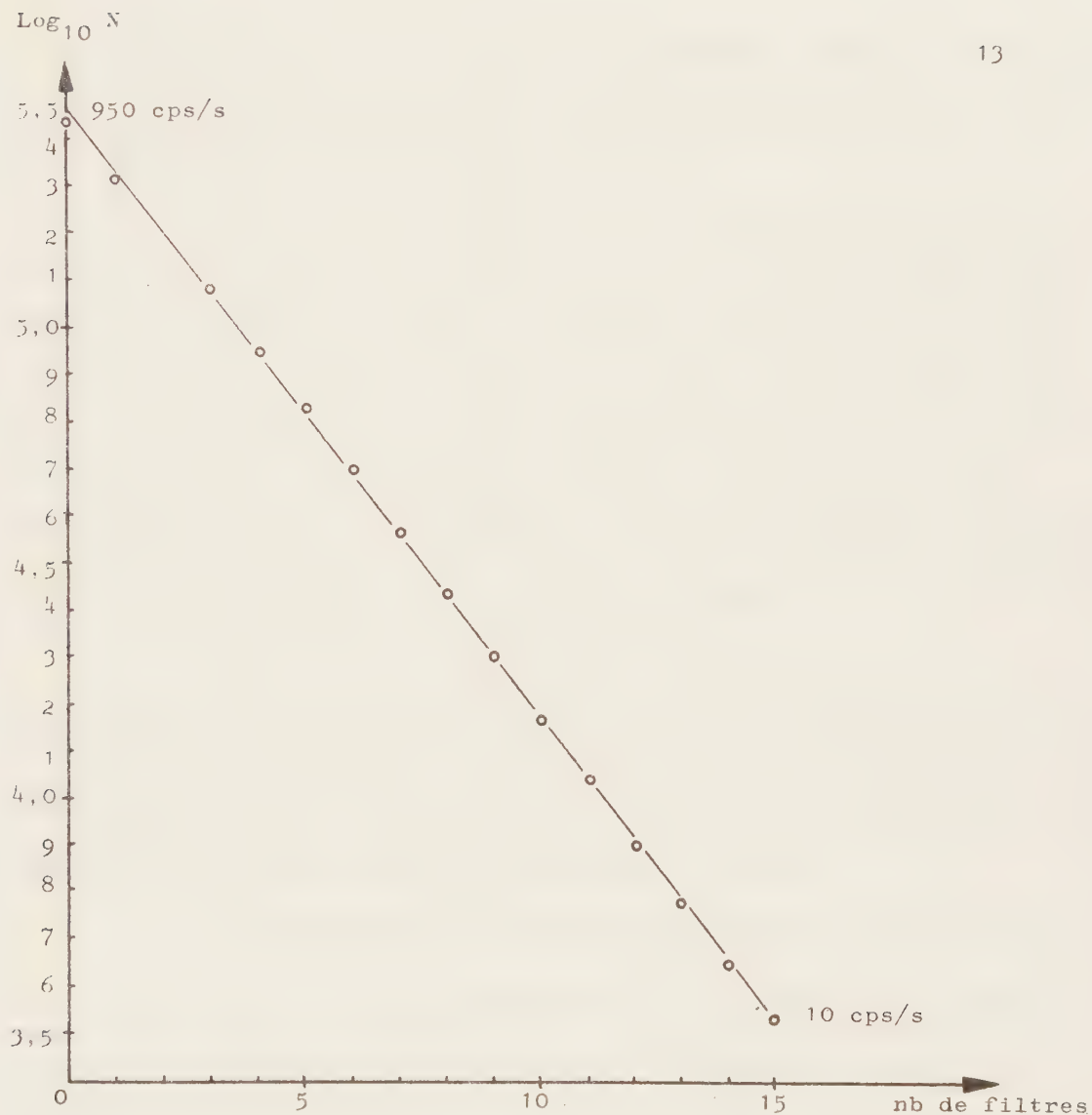


Figure III

Courbe de variation du logarithme décimal du nombre d'impulsions comptées en fonction du nombre de filtres absorbant le faisceau de rayons X. Jusqu'à 1000 cs/s, le circuit de mesure est donc linéaire.

de chauffage, de régulation et de programmation de la température et un dispositif d'enregistrement de la température.

L'échantillon, de dimensions $25 \times 20 \times 1,5 \text{ mm}^3$, est au centre d'un enroulement chauffant en platine bobiné sur réfractaire. Il est percé d'un trou de 1 mm de diamètre et de 12,5 mm de profondeur dans lequel on introduit un thermocouple chromel-alumel du type thermocoax de

5/10 de mm de diamètre. Ces détails ont une grande importance parce que l'ensemble est sous vide et que le chauffage par rayonnement crée d'importants gradients thermiques. La température est enregistrée en continu à l'aide d'un enregistreur potentiométrique.

Les rayons X pénètrent dans l'enceinte du four à travers une fine fenêtre de mylar maintenue par deux nervures d'aluminium. Ils atteignent l'échantillon après avoir traversé un cylindre de béryllium qui sert de bouclier thermique. La rotation de l'échantillon est assurée par celle de l'ensemble du four si bien que l'affaiblissement du faisceau incident et des faisceaux diffractés par les nervures d'aluminium et les fils de l'enroulement chauffant varie de façon légèrement erratique en fonction de l'angle d'incidence. Nous avons mesuré cet effet en déterminant, à la température ordinaire, le rapport d'intensité de deux raies en présence et en absence du four. Nous avons constaté que pour des raies d'angles de Bragg voisins, la correction est toujours faible, de l'ordre de quelques pour cent seulement.

Dans ce qui précède, nous ne tenons pas compte de l'affaiblissement très sensiblement constant qui est dû à l'écran thermique de béryllium dont l'épaisseur est pratiquement uniforme. Cependant, l'affaiblissement total résultant de la superposition de toutes ces causes est de l'ordre de 50 %. La précision des mesures peut être nettement abaissée par suite de l'accroissement de l'erreur statistique.

Performances de l'ensemble de diffraction Cristallobloc 31.

La stabilité du générateur de cet appareil est incomparablement meilleure que celle du précédent et on peut négliger les corrections dues aux variations de débit de ce tube. L'ensemble de comptage peut fonctionner en "présélections coups" ce qui nous permet de déterminer l'erreur statistique qui entache chaque mesure. Cette technique de mesure à nombre de coups constants est indispensable lorsque les intensités mesurées sont faibles, notamment dans le cas de mesures d'intensités diffusées ou dans celui de mesures d'intensités de raies de Debye-Scherrer très peu intenses. Notre ensemble est équipé d'un compteur proportionnel qui est soit un compteur scellé, soit un compteur à flux gazeux. Nous avons déterminé le pouvoir de résolution de chacun de ces compteurs afin de les faire fonctionner dans les meilleures conditions de discrimination. La figure IV représente le spectre d'énergie de la longueur d'onde $\lambda_{\text{CoK}\alpha}$ que nous avons utilisée, pour une tension d'alimentation du compteur à flux gazeux correspondant à

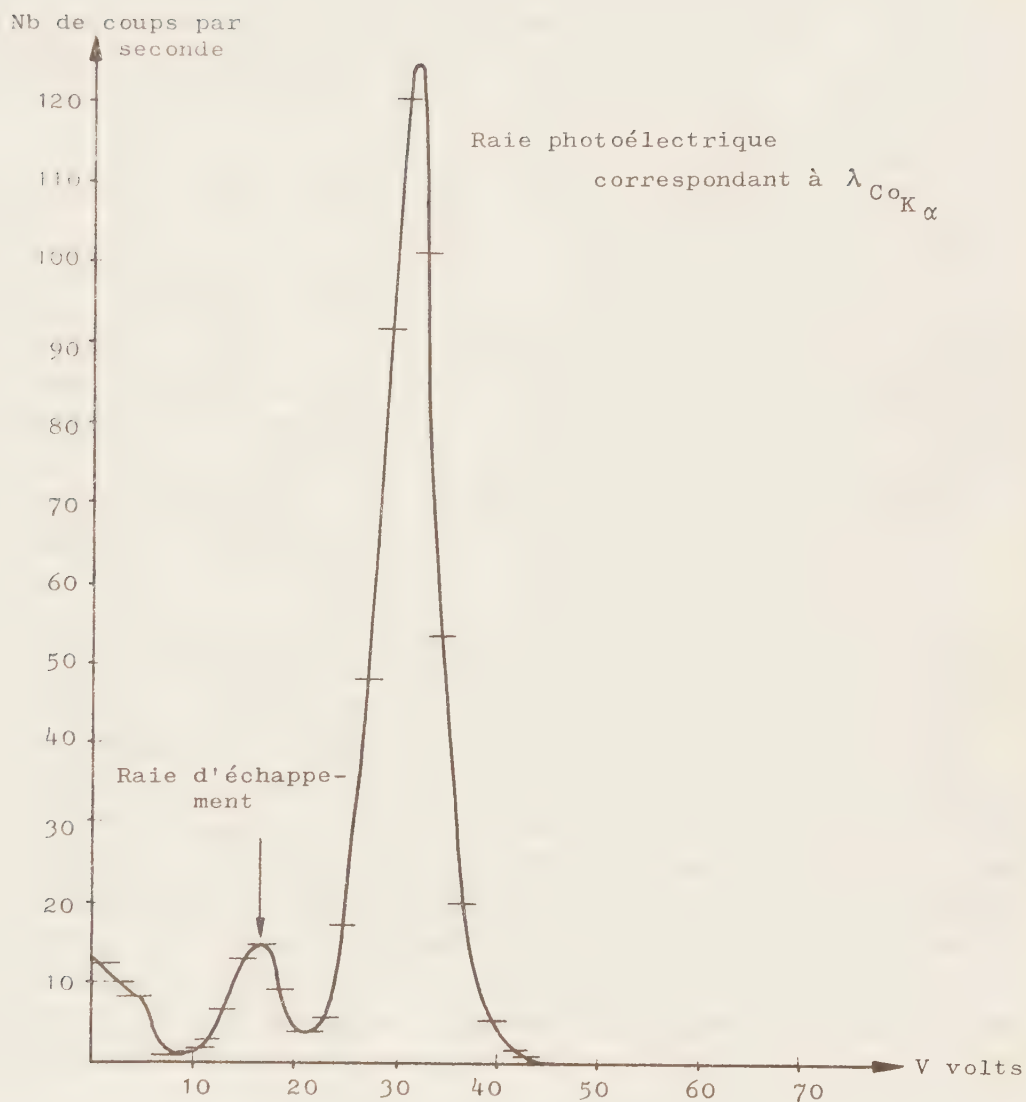


Figure IV

Spectre d'énergie des impulsions fournies par le compteur proportionnel à flux gazeux argon-méthane recevant le rayonnement $K\alpha$ du cobalt. Ce spectre a été obtenu pour une tension d'alimentation du compteur correspondant à son meilleur pouvoir de résolution en énergie.

son meilleur pouvoir de résolution. Il faut remarquer qu'aussi bien pour le compteur scellé que pour le compteur à flux gazeux, le profil de la raie photoélectrique n'est pas exactement une courbe de Gauss; il est légèrement déformé du côté des énergies élevées. Il nous semble que cet effet est dû au dédoublement $K_{\alpha_1} - K_{\alpha_2}$ du rayonnement K_{α} .

Pour régler le discriminateur, nous étalonnons rapidement son potentiomètre à l'aide de la longueur d'onde K_{α} du cobalt et de la raie de fluorescence du titane. Grâce à la linéarité de réponse de ce potentiomètre, nous déterminons les positions précises des harmoniques $\lambda/2$ et $\lambda/3$ de $\lambda_{CoK_{\alpha}}$ qui sont réfléchies par le monochromateur. Ces harmoniques sont tellement faibles qu'il est indispensable de connaître à l'avance leurs positions précises. Le seuil de discrimination et la bande passante sont réglés de telle manière que seules soient comptées les impulsions dues aux photons de longueur d'onde $\lambda_{CoK_{\alpha}}$ et que le bruit de fond de l'appareil soit aussi faible que possible. En pratique, on réduit facilement ce bruit de fond à des taux de comptage de l'ordre de 0,1 coup/s ce qui est faible devant l'intensité des rayonnements mesurés.

Le spectre énergétique du compteur à flux gazeux doit être vérifié fréquemment car nous avons décelé une certaine instabilité de son taux d'amplification. Nous pensons que cela est dû à des impuretés contenues dans le mélange gazeux argon 90 %-méthane 10%. C'est un fait bien connu que des traces d'oxygène peuvent modifier considérablement le taux d'amplification du mélange gazeux. Nous sommes parvenus à nous rendre maître de cette instabilité, qui correspond à des fluctuations de 2 ou 3 volts, en réglant de façon précise le débit gazeux pendant l'emploi et en ayant soin de faire débiter très longtemps les gaz avant la mise en service du compteur. Cependant, ces précautions ne sont efficaces que lorsque la bouteille de mélange est plus qu'à moitié pleine. Il semble qu'une purification du mélange gazeux soit nécessaire.

Le conduit qui assure la mise sous vide du trajet des rayons X permet d'atténuer considérablement les effets de diffusion par l'air qui sont particulièrement gênants aux faibles angles d'incidence. D'autre part, le rendement de transmission du rayonnement $\lambda_{CoK_{\alpha}}$ est multiplié dans le rapport 4 ce qui diminue la durée des mesures d'intensité ou, dans le cas des raies faibles, permet d'accroître le taux de comptage. Ce montage est particulièrement avantageux dans les études de diffusion des rayons X en dehors des directions de réflexions sélectives.

C - Valeurs théorique et expérimentale des intensités de diffraction

I) - Calcul théorique des intensités

Nous assimilons les grains de poudre à de petits cristaux de structure mosaïque et nous utilisons pour évaluer l'intensité des différentes raies du spectre de diffraction la théorie cinématique de propagation des rayons X. L'intensité d'une raie peut se mettre sous la forme générale suivante :

$$I_{hkl} = I_0 \times F^2 \times n \times LP \times D(\theta) \times A(\theta) \times \frac{1}{V_m^2}$$

I_0 est l'intensité du faisceau de rayons X qui irradie la préparation

F est le facteur de structure de la famille de plans réticulaires (hkl)

n , facteur de multiplicité de la raie, rend compte du nombre de plans qui participent à la réflexion (cas d'un groupe de Laue holoédrique).

V_m est le volume de la maille élémentaire du réseau cristallin.

LP est le produit du facteur de Lorentz et du facteur de polarisation.

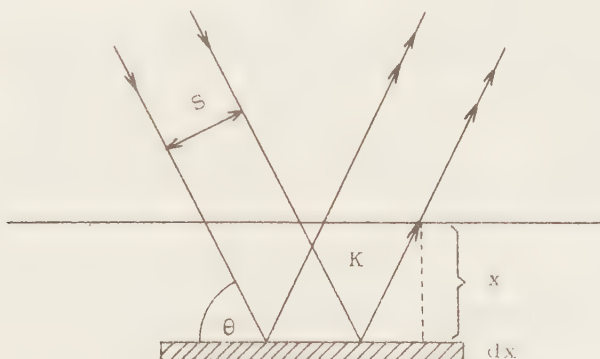
$D(\theta)$ est le facteur de Debye ; il tient compte de l'agitation thermique.

$A(\theta)$ est le facteur qui rend compte de l'absorption photoélectrique.

Nous allons expliciter les différents facteurs ci-dessus dans le cas particulier du montage que nous venons de décrire.

a) Le coefficient d'absorption photoélectrique $A(\theta)$ est, dans ce montage, indépendant de l'angle θ .

Considérons en effet un faisceau de rayons X de section S et exprimons la valeur de l'intensité dI réémise par une tranche de l'échantillon d'épaisseur dx située à la profondeur x .



La surface irradiée à cette profondeur est égale à $\frac{S}{\sin\theta}$

dI s'écrit :

$$dI = \frac{I_0 S dx}{\sin \theta} \exp. - \mu \rho x$$

si μ est le coefficient d'absorption massique de la préparation et ρ sa densité. Si la préparation est suffisamment épaisse on peut écrire :

$$I = \int_0^{\infty} \frac{I_0 S}{\sin \theta} \cdot \exp. - \mu \rho x / \sin \theta \quad dx = \frac{I_0 S}{2 \mu \rho}$$

Le facteur d'absorption $A(\theta)$ se limite donc à $1/2\mu\rho$. Il est indépendant de θ . Lorsqu'on forme le rapport des intensités de deux raies d'une même phase, il s'élimine.

b) Les modules $|f|$ des facteurs de diffusion atomique des différents éléments constituant l'alliage s'expriment lorsqu'on tient compte de l'effet de dispersion par les électrons K

$$|f|^2 = |f_0 + \Delta f'_K|^2 + |\Delta f''_K|^2$$

f_0 est le facteur de diffusion atomique de l'élément considéré calculé par la méthode statistique de Thomas Fermi.

$\Delta f'_K$ et $\Delta f''_K$ sont respectivement la partie réelle et la partie imaginaire du terme correctif de l'effet de dispersion calculé par la méthode de Hönl (2).

Nous avons obtenu ainsi les valeurs de f suivantes :

Tableau n° 1

$\frac{\sin \theta}{\lambda (\text{\AA})}$	0,00	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40	0,50
f_{Au}	77,91	76,61	73,26	68,97	64,68	60,67	56,93	53,43	50,22	44,63
f_{Cu}	27,01	26,32	24,55	22,34	20,22	18,39	16,77	15,31	13,99	11,83
f_{Ni}	25,81	25,14	23,41	21,25	19,18	17,40	16,84	14,42	13,15	11,06

c) Facteurs de Lorentz L et de polarisation P

Nous tenons évidemment compte de la polarisation par la lame du monochromateur. On peut écrire la formule

$$LP = \frac{(1 + \cos^2 2\alpha \cdot \cos^2 2\theta) \lambda^3}{(1 + \cos^2 2\alpha) \cdot \sin^2 \theta \cdot \cos \theta}$$

où α est l'angle de réflexion des rayons X sur le monochromateur et θ l'angle de Bragg de la réflexion (hkl)

d) Le facteur d'agitation thermique de Debye peut s'écrire

$$D(\theta) = \exp. - 2M \quad \text{où } M = \frac{8\pi^2}{3\lambda^2} \sin^2 \theta \cdot \bar{u}^2$$

Nous ne disposons d'aucune donnée pour calculer la valeur de ce facteur car le paramètre $\bar{u}^2$, moyenne quadratique de déplacement d'agitation thermique des atomes, est lié à la température caractéristique de l'alliage. Nous avons évalué $\bar{u}^2$ sur chacun de nos alliages en utilisant deux réflexions sélectives dont nous connaissons tous les facteurs du calcul de l'intensité autres que $D(\theta)$ et notamment le facteur de structure. On peut écrire

$$\frac{I(h_1 k_1 l_1)}{I(h_2 k_2 l_2)} = \frac{K(h_1 k_1 l_1)}{K(h_2 k_2 l_2)} \cdot \exp. \left(- \frac{16\pi^2}{3\lambda^2} \sin^2 \theta_{(h_1 k_1 l_1)} - \sin^2 \theta_{(h_2 k_2 l_2)} \right) \bar{u}^2$$

La valeur de $\bar{u}^2$ ainsi déterminée est introduite dans les rapports d'intensité quand la correction apportée est supérieure à 1 % ce qui n'est pas le cas lorsque les angles de Bragg des deux réflexions diffèrent de moins de 3° environ. Dans ce dernier cas, nous négligeons les variations de ce facteur avec θ .

Le paramètre $\bar{u}^2$ que nous avons ainsi déterminé peut être considéré comme la moyenne quadratique de déplacement d'un atome fictif défini par la composition de l'alliage.

II) Choix de la longueur d'onde

La longueur d'onde du rayonnement utilisé a été choisie en fonction des critères suivants :

- le cliché doit avoir un nombre de raies suffisant - cependant il doit être suffisamment dispersé pour que l'on puisse éviter les corrections de profil nécessitées par la superposition partielle de deux raies voisines.
- le rayonnement utilisé ne doit exciter aucun des rayonnements de fluorescence des trois éléments constituant l'alliage.
- sa longueur d'onde ne doit pas être trop proche des discontinuités d'absorption de ces éléments afin d'éviter une trop grande incertitude dans le calcul des termes $\Delta f'_K$ et $\Delta f''_K$.

La longueur d'onde du cobalt $\lambda_{K\alpha} = 1,7889 \text{ \AA}$ satisfait bien à ces conditions.

III) Etude expérimentale des intensités

1 - Mesure d'intensité sur échantillon écroui

Les mesures effectuées sur des échantillons de poudre comprimée et recristallisée montrent un affaiblissement des intensités d'autant plus important que les raies sont plus intenses. Nous avons pensé que ce phénomène est dû aux extinctions primaires et secondaires. Afin de minimiser ces effets, nous avons affiné la taille des cristallites diffractants par un écrouissage réalisé par pilonnement de l'alliage au mortier de molybdène. Sur les échantillons ainsi écrouis nous avons mesuré tous les rapports d'intensité des réflexions de la phase désordonnée cubique à faces centrées. Ce travail est rendu très délicat par le fait que les raies ont des bases très larges. Il est nécessaire d'effectuer la numération sur un grand intervalle angulaire ce qui n'est évidemment possible que lorsque le cliché présente un petit nombre de raies relativement écartées les unes des autres. C'est le cas des solutions solides désordonnées de structure cubique à faces centrées dont le paramètre cristallin a est relativement faible.

Tableau 2

	Echantillon n° 1	Echantillon n° 2	Echantillon n° 3	Rapports d'inten- sité calculés
(111)	138.704	135.903	143.532	} I nb. de coups
(200)	63.545	62.368	65.539	
(220)	48.329	46.776	49.810	
$\frac{I(111)}{I(200)}$	2,18	2,17	2,19	2,17
$\frac{I(220)}{I(200)}$	0,77	0,75	0,76	0,745
$\frac{I(111)}{I(220)}$	2,86	2,90	2,88	2,89

Valeurs théoriques et expérimentales des rapports d'intensité de certaines raies mesurés sur échantillon écroui.

Le tableau 2 montre que, dans ces conditions, on obtient des mesures reproductibles à 1 % près environ. Cette bonne reproductibilité est certainement liée, comme le signalent, de façon tout à fait générale, Klug et Alexander (3) à la faible taille des particules diffractantes. Dans notre montage, la valeur élevée de la surface irradiée (3 cm^2) assure une répartition statistique convenable.

La faible valeur du fond continu nous permet d'atteindre des erreurs relatives probables $\underline{U}$ de l'ordre de 1 % : si $\underline{R}$ est le rapport de l'intensité totale à l'intensité du fond continu et $\underline{N}$ le nombre total de coups comptés, on peut évaluer $\underline{U}$ par la formule

$$\underline{U} = \frac{1}{\underline{R} - 1} \sqrt{\frac{\underline{R}(\underline{R} + 1)}{\underline{N}}}$$

Comme $\underline{N} \geq 20.000$ et $\underline{R} \geq 3$ $\underline{U}$ est de l'ordre de 1 %.

Nous avons éprouvé cette méthode en mesurant $\bar{u}^2$ sur un échantillon écroui de poudre de cuivre pur en utilisant les raies (200), (220) et (311). Nous avons obtenu par exemple les résultats suivants :

	1er échantillon	2ème échantillon	3ème échantillon	valeur moyenne	$\bar{u}^2$
$\frac{I(220)}{I(200)}$	0,703	0,703	0,703	0,703	0,018
			0,703		
$\frac{I(200)}{I(200)}$	0,704	0,702	0,702		

La valeur expérimentale trouvée est $\bar{u}^2 = 0,018$. Elle est voisine de celle que l'on peut déterminer par le calcul à l'aide de la théorie de la chaleur spécifique des solides. En prenant 315°K comme température caractéristique du cuivre, on trouve, dans ce cas, $\bar{u}^2 = 0,020$.

Nous avons ainsi utilisé la même méthode pour déterminer $\bar{u}^2$ dans le cas de nos alliages pris dans un état d'écrouissage comparable. Nous trouvons par exemple à 25°C :

$$\text{pour } \text{AuCu}_3 \quad \bar{u}^2 = 0,013$$

$$\text{pour } \text{Au}_{50}\text{Cu}_{45}\text{Ni}_5 \quad \bar{u}^2 = 0,024$$

$\bar{u}^2$ est la moyenne quadratique de déplacement de l'atome fictif défini par la composition de l'alliage. Bien que les mesures sur échantillons écrouis permettent d'atteindre des valeurs expérimentales très proches des valeurs calculées, les valeurs de $\bar{u}^2$ mesurées par cette méthode ne peuvent être précises et nous considérons qu'elles nous permettent seulement d'atteindre l'ordre de grandeur de ce paramètre ce qui nous permet d'approcher au mieux, par le calcul, la valeur théorique des intensités diffractées. D'autre part, ces mesures ne sont pas indispensables lorsque l'on compare les intensités

de deux raies suffisamment voisines : le calcul montre en effet que le rapport de deux raies d'angle de Bragg θ_1 et θ_2 tels que $\sin^2 \theta_1 - \sin^2 \theta_2 \leq 0,03$ peut être calculé avec une erreur de 1 % en négligeant la variation du facteur de température avec l'angle. Si les angles de Bragg de ces raies sont voisins de 30° , il est tout à fait justifié de négliger le facteur de température dans le calcul du rapport d'intensité lorsque ces angles diffèrent au plus de 3° . Cette condition est bien satisfaite pour le couple de raies (201) et (002) de la phase ordonnée quadratique I de l'alliage binaire AuCu.

Il faut signaler que, dans ce cas particulier, l'écrouissage, tel que nous l'avons réalisé, ne semble pas avoir provoqué d'orientations préférentielles décelables.

2 - Mesures d'intensité sur échantillon ayant subi un traitement de mise en ordre.

Ce traitement provoque toujours une recristallisation de l'échantillon écroui comme on le constate par l'affinement des raies de diffraction. Le grossissement des particules diffractantes s'accompagne d'un affaiblissement des intensités diffractées par effet d'extinction primaire et secondaire. Cet affaiblissement est d'autant plus important, en valeur relative, que la raie est plus intense.

Cependant, nous avons observé que les rapports d'intensités mesurés sont d'autant plus proches des valeurs calculées que les réflexions ont des intensités plus voisines. La courbe de la figure V illustre ce résultat. On voit que l'écart relatif $\frac{\Delta R}{R}$ entre la valeur expérimentale et la valeur calculée du rapport d'intensités est effectivement voisin de 0 lorsque R est égal à 1. Des conclusions identiques sont obtenues en comparant les intensités de diverses réflexions d'un échantillon recristallisé aux intensités des réflexions d'un échantillon écroui. Des essais d'interprétation de l'ensemble de nos résultats nous conduisent à admettre que ni l'extinction primaire, ni l'extinction secondaire ne sont réellement négligeables. C'est pour cette raison que nous nous sommes attaché, dans toute la mesure du possible, à faire des mesures sur des raies d'angles de Bragg voisins et d'intensité comparable. Fort heureusement, dans le cas particulier des alliages or-cuivre, il arrive fréquemment que ces deux conditions soient simultanément remplies. Cependant, lorsque l'une de ces deux conditions n'est pas remplie, nous mesurons les rapports d'intensité d'un certain nombre de couples de raies que nous choisissons de façon à ce que les valeurs de R correspondantes soient situées de part et d'autre de la valeur remarquable

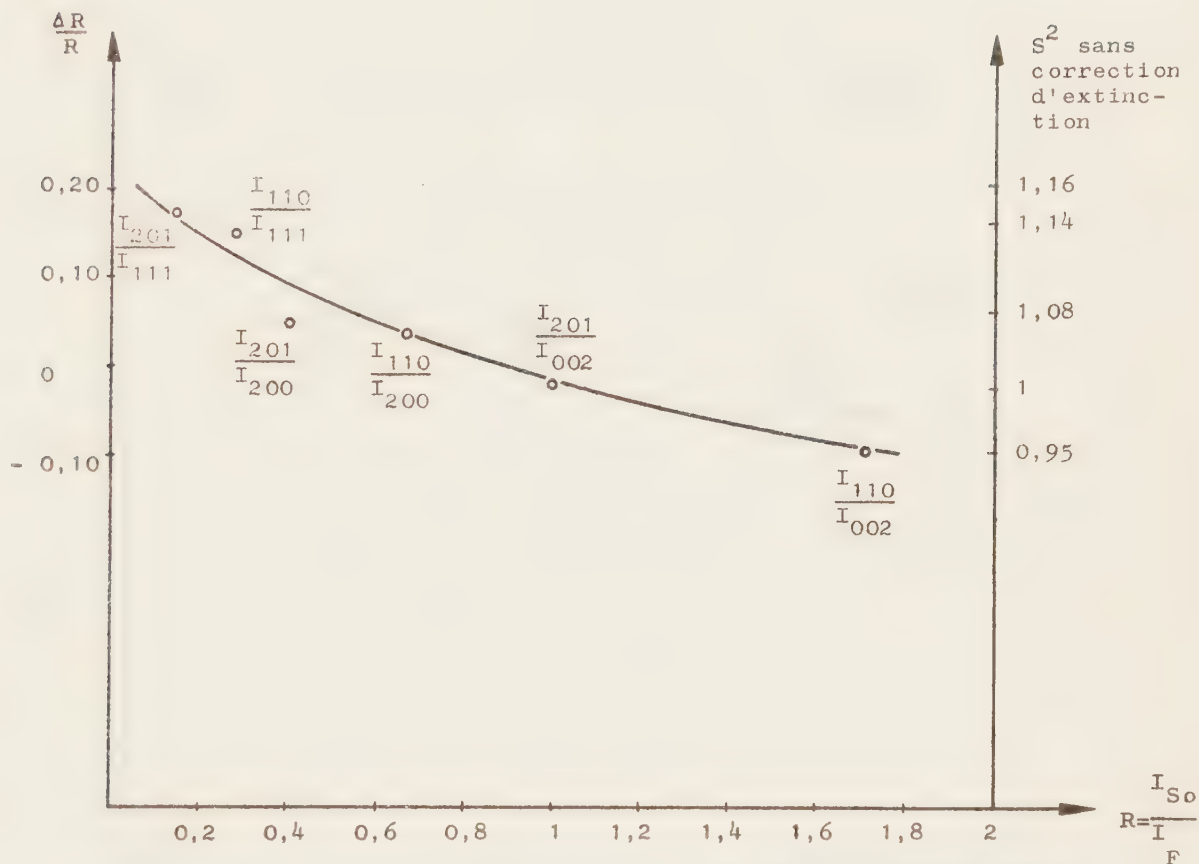


Figure V

Variations de l'écart relatif entre la valeur expérimentale et la valeur théorique du rapport d'intensité de deux raies Debye-Scherrer en fonction de la valeur théorique de ce rapport.

$R = 1$ et nous interpolons à cette valeur.

La figure VI montre une application de cette méthode à la mesure du carré S^2 du degré d'ordre à grande distance (voir chapitre II).

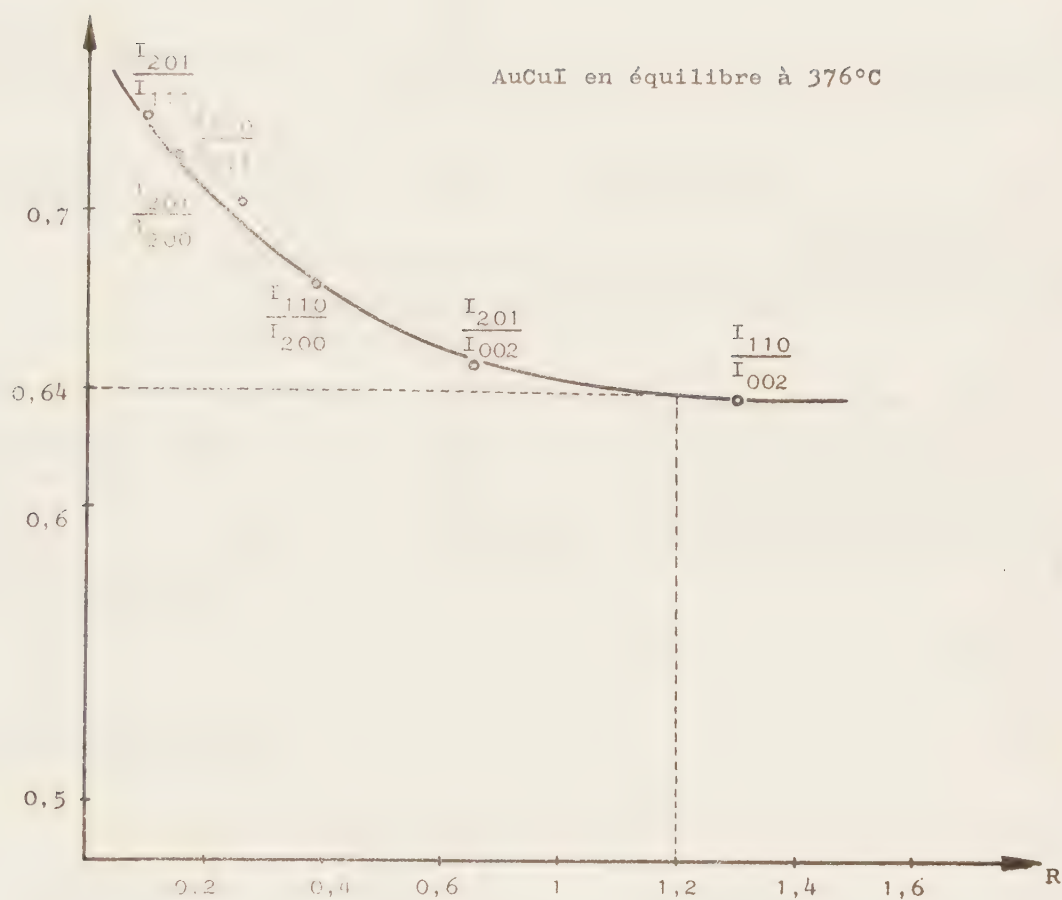


Figure VI

Principe de la détermination expérimentale du paramètre d'ordre S lorsqu'on dispose de plusieurs rapports d'intensité de raies de surstructure et de raies fondamentales.

CHAPITRE II

DEFINITION ET MEASUREMENT DES PARAMETRES D'ORDRE A LONGUE ET A COURTE DISTANCE

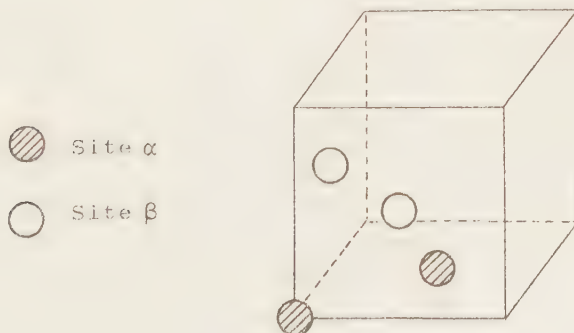
A - Définition des paramètres d'ordre à longue distance

I) Etude générale des structures ordonnées dans les solutions solides de substitution du type $L1_0$ du Strukturbericht (AuCu I - TiAl etc..)

Autour de la composition équiatomique AuCu une phase ordonnée quadratique, appelée phase I a été étudiée par Johanson et Linde (4) en 1936. Ils ont montré que cette structure appartient au groupe spatial $P 4/m m m (L1_0)$.

Son réseau cristallin peut être divisé en quatre sous réseaux homologues deux à deux. Les deux types de sous réseaux différents α et β sont définis de la manière suivante :

$$\begin{array}{l}
 \text{coordonnées} \\
 \text{sous réseaux de type } \alpha \left\{ \begin{array}{l} p \quad ; \quad q \quad ; \quad r \\ p + \frac{1}{2} \quad ; \quad q + \frac{1}{2} \quad ; \quad r \end{array} \right. \\
 \text{sous réseaux de type } \beta \left\{ \begin{array}{l} p + \frac{1}{2} \quad ; \quad q \quad ; \quad r + \frac{1}{2} \\ p \quad ; \quad q + \frac{1}{2} \quad ; \quad r + \frac{1}{2} \end{array} \right.
 \end{array}$$



Maille ordonnée type AuCuI ($L1_0$)

Appelons M_α et M_β le nombre de sites α et de sites β , du réseau et N_A et N_B le nombre d'atomes du type A et B. Si nous supposons que l'alliage ne contient pas de lacunes nous pouvons écrire :

$$M_\alpha + M_\beta = N_A + N_B \quad (1)$$

Dans le cas où l'alliage contiendrait des lacunes nous supposerions qu'elles se répartissent d'une manière équiprobable entre les sites α et les sites β dont le nombre M est le même. Leur existence ne modifierait aucun rapport d'intensités. Nous excluons ainsi le problème d'échanges ordre-désordre portant sur les lacunes. Nous disons que l'ordre à longue distance de nos alliages est parfait lorsque tous les atomes de même nom occupent le même type de sites. Ceci ne peut donc être réalisé que dans le cas très particulier d'un alliage de composition équiatomique AB où, en plus de la relation (1) nous avons :

$$M_\alpha = N_A = M_\beta = N_B \quad (2)$$

De même, nous disons qu'un alliage est idéalement désordonné à grande distance lorsque les atomes A et les atomes B sont répartis équitablement entre les sites α et les sites β .

Quelle que soit la composition d'un alliage susceptible d'acquérir la structure $L1_0$, nous pouvons décrire complètement son état d'ordre en définissant deux paramètres qui rendent compte de l'état d'occupation des sites α et des sites β .

Ces deux paramètres s'écrivent :

$$p_1 = 1 - \frac{2n_A}{M_\alpha}$$

$$p_2 = 1 - \frac{2n_B}{M_\beta}$$

n_A est le nombre des atomes A se trouvant sur les sites β

n_B est le nombre des atomes B se trouvant sur les sites α

Nous adoptons ces définitions générales de façon à traiter le cas d'alliages s'écartant de la composition équiatomique A - B de la même manière que celui d'alliages de composition équiatomique qui a déjà été traité par de nombreux auteurs à la suite de Bragg et Williams (5). Voici les conditions dans lesquelles ces définitions s'appliquent au cas particulier de la composition équiatomique AB et au cas des compositions qui peuvent s'en écarter notablement :

1 - Composition équiatomique AB

Nous avons simultanément les relations :

$$\left\{ \begin{array}{l} M_{\alpha} = M_{\beta} \\ M_{\alpha} + M_{\beta} = N_A + N_B \\ M_{\alpha} - M_{\beta} = N_A - N_B \\ n_A = n_B \end{array} \right.$$

donc $p_1 = p_2 = S$ paramètre d'ordre à longue distance de l'alliage tel qu'il a été défini par Bragg et Williams.

ordre complet $n_A = n_B = 0 \quad S = 1$

désordre complet $n_A = n_B = \frac{N_A}{2} = \frac{N_B}{2} \quad S = 0$

2 - Cas des compositions s'écartant de la composition équiatomique AB

Nous pouvons écrire les relations suivantes :

$$\begin{array}{l} M_{\alpha} = M_{\beta} \\ N_A \neq N_B \neq M_{\alpha} \end{array}$$

Appelons x un paramètre qui rend compte de l'écart à la stoechiométrie de l'alliage soit par exemple :

$$x = \frac{|M_{\alpha} - N_A|}{M_{\alpha}}$$

Supposons que $N_A < M_{\alpha}$

n_A et n_B sont reliés par l'équation $n_B = M_{\beta}x + n_A$

- Cas de l'ordre maximum

$$\begin{array}{l} n_A = 0 \quad p_1 = 1 \\ p_2 = 1 - 2x \end{array}$$

- Cas de l'ordre partiel

$$\begin{aligned} p_1 &= 1 - \frac{2n_A}{M_{\alpha}} \\ p_2 &= 1 - 2 \left(\frac{M_{\beta}x + n_A}{M_{\beta}} \right) = 1 - 2x - \frac{2n_A}{M_{\beta}} \\ &= p_1 - 2x \end{aligned}$$

Cette dernière relation montre que si la composition de l'alliage est connue, un seul paramètre d'ordre suffit pour décrire tous ses états d'ordre possibles.

Dans le souci de simplifier les calculs d'intensités, nous choisissons pour ce paramètre unique la moyenne arithmétique de p_1 et p_2

$$S = \frac{p_1 + p_2}{2}$$

On retrouve, dans le cas de la composition équiatomique :

$$p_1 = p_2 = S \quad \text{avec} \quad 0 \leq S \leq 1$$

Dans le cas des compositions non stoechiométriques on a

$$0 \leq S \leq 1 - x$$

II) Etude des alliages ternaires dérivant de AuCuI

Pour certaines compositions, les alliages ternaires or-cuivre-nickel s'ordonnent en structure du type $L1_0$, comme les alliages binaires or-cuivre. Pour définir un état d'ordre partiel se rattachant à cette surstructure, il suffit d'ajouter au paramètre ψ_1 définissant la position des atomes d'or un second paramètre d'ordre ψ_2 définissant la répartition des atomes de cuivre et de nickel.

Soient M_j le nombre de sites du sous réseau j avec ici $j = \alpha$ ou β

N_i le nombre d'atomes de type i avec ici $i = 1, 2$ ou 3

1 représentant Au, 2 Cu et 3 Ni

Appelons a_{ji} le nombre d'atomes de type i dans le sous réseau j . Nous pouvons écrire les équations fondamentales suivantes :

$$\sum_j a_{ji} = N_i \quad (3)$$

$$\sum_i a_{ji} = M_j \quad (4)$$

$$\sum_i N_i = \sum_j M_j = N \quad (5) \quad \text{où } N \text{ est le nombre d'atomes de}$$

l'alliage. L'équation (5) n'est évidemment valable que si le réseau ne présente pas de lacunes.

(3) et (4) nous donnent, dans ce cas particulier, 5 équations à 6 inconnues. Par suite de la relation (5), elles ne sont pas indépendantes et le nombre de paramètres indépendants nécessaires à la définition de ce système est bien

de deux. Si a_{α_1} représente le nombre d'atomes d'or 1 en site α etc... ce système d'équations s'écrit :

$$\begin{cases} a_{\alpha_1} + a_{\beta_1} = N_1 & N_1 \text{ nombre d'atomes d'or} \\ a_{\alpha_2} + a_{\beta_2} = N_2 & N_2 \text{ nombre d'atomes de cuivre} \\ a_{\alpha_3} + a_{\beta_3} = N_3 & N_3 \text{ nombre d'atomes de nickel} \end{cases}$$

$$\begin{cases} a_{\alpha_1} + a_{\alpha_2} + a_{\alpha_3} = M_{\alpha} & M_{\alpha} \text{ nombre de sites des sous réseaux } \alpha \\ a_{\beta_1} + a_{\beta_2} + a_{\beta_3} = M_{\beta} & M_{\beta} \text{ nombre de sites des sous réseaux } \beta \end{cases}$$

$$N_1 + N_2 + N_3 = M_{\alpha} + M_{\beta}$$

Nous supposons que, dans l'état d'ordre maximal, ce sont les atomes d'or qui occupent tous les sites α . Alors, dans un état d'ordre partiel, il y a $a_{\beta_1} = N_1 - a_{\alpha_1}$ atomes d'or sur les sites β et a_{α_2} atomes de cuivre sur les sites α . Il est évident qu'un état d'ordre quelconque est entièrement défini par les valeurs de a_{β_1} et a_{α_2} c'est-à-dire finalement par les deux paramètres d'ordre

$$\psi_1 = 1 - \frac{2a_{\beta_1}}{N_1}$$

$$\psi_2 = 1 - \frac{2a_{\alpha_2}}{N_2}$$

Ces deux paramètres sont nuls lorsque le désordre est complet puisque

$$a_{\beta_1} = \frac{N_1}{2} \quad \text{et} \quad a_{\alpha_2} = \frac{N_2}{2}$$

Pratiquement, il n'est pas possible d'atteindre, en diffraction des rayons X, le paramètre d'ordre ψ_2 dont la mesure se fait par détermination de l'intensité de certaines raies Debye-Scherrer. On sait en effet que les facteurs de diffusion atomique du cuivre et du nickel sont trop voisins pour que les rayons X permettent de distinguer les deux sortes d'atomes. Par contre, le paramètre d'ordre ψ_2 pourrait être atteint par diffraction des neutrons :

en effet le carré du module du facteur de diffusion des neutrons diffusés par ces trois éléments, exprimé en barns, vaut :

	Au	Cu	Ni
$/f^2/$	7,3	7,8	13,4

La diffraction des neutrons ne permettrait donc pas de distinguer les atomes d'or des atomes de cuivre et de mesurer φ_1 .

Dans ce cas particulier, diffraction des rayons X et diffraction des neutrons semblent donc deux méthodes complémentaires.

Dans la description de la structure, comme nous ne disposons que de la diffraction des rayons X, nous avons dû nous limiter à la connaissance d'un seul paramètre d'ordre qui rend compte de l'état d'occupation des sites α par les atomes d'or. Dans le cas d'un alliage partiellement ordonné, il nous est impossible de décider si les sites α laissés vacants par les atomes d'or sont occupés soit par des atomes de cuivre, soit par des atomes de nickel. Si ces sites étaient occupés à la fois par ces deux types d'atomes il serait également impossible d'en déterminer la proportion.

Nous sommes donc amené à décrire l'alliage à l'aide de deux paramètres de type p tels que :

$$p_1 = 1 - \frac{2a_{\beta_1}}{M_{\alpha}} \quad \text{et} \quad p_2 = 1 - \frac{2(a_{\alpha_2} + a_{\alpha_3})}{M_{\beta}}$$

$$\text{Si} \quad N_{\text{Au}} = N_{\text{Cu}} + N_{\text{Ni}} \quad p_1 = p_2 = S \quad \text{et} \quad 0 \leq S \leq 1$$

$$\left. \begin{array}{l} N_{\text{Au}} < M_{\alpha} (N_{\text{Cu}} + N_{\text{Ni}}) \\ N_{\text{Au}} > M_{\alpha} (N_{\text{Cu}} + N_{\text{Ni}}) \end{array} \right\} \quad S = \frac{p_1 + p_2}{2} \quad \text{avec} \quad 0 \leq S \leq 1 - x$$

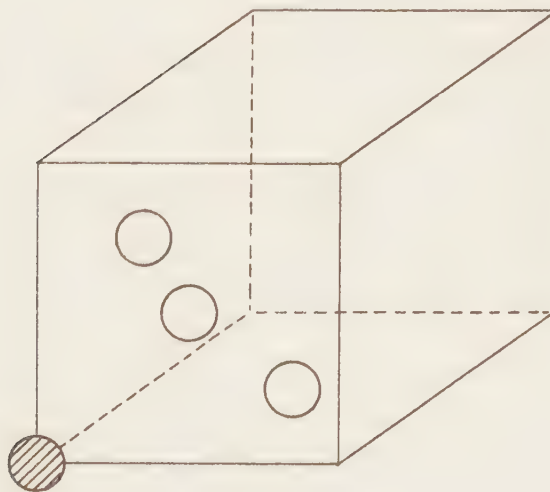
$$\text{avec} \quad x = \frac{|M_{\alpha} - N_{\text{Au}}|}{M_{\alpha}}$$

Finalement, en pratique, l'indiscernabilité du nickel et du cuivre par diffraction des rayons X nous conduit à décrire les alliages ternaires or-cuivre-nickel ordonnés de structure $L1_0$ à l'aide d'un seul paramètre d'ordre définissant l'état d'occupation des deux sous réseaux par les atomes d'or.

III) Etude des structures binaires ordonnées du type $L1_2$.
Application à la composition stoechiométrique $AuCu_3$.

Le groupe spatial de cette structure est $Pm\bar{3}m$. Son réseau cubique peut être divisé en quatre sous réseaux. Nous référant à l'état complètement ordonné, nous appelons l'un de ces sous réseaux sous réseau α ; les 3 autres, homologues, sont appelés sous réseaux β . A l'état d'ordre complet ils sont respectivement occupés par les atomes or et les atomes de cuivre.

	coordonnées		
sites α	p	, q	, r
sites β	$p + \frac{1}{2}$	$q + \frac{1}{2}$	r
	$p + \frac{1}{2}$	q	$r + \frac{1}{2}$
	p	$q + \frac{1}{2}$	$r + \frac{1}{2}$

Site α Site β Maille ordonnée type $AuCu_3I$ ($L1_2$)

On peut définir le paramètre d'ordre à longue distance de cet alliage comme nous l'avons fait précédemment. Nous obtenons finalement :

$$S = 1 - \frac{4a_{\beta_1}}{3M_{\alpha}}$$

B - Mesure expérimentale du paramètre d'ordre à longue distance S

I) Principe de la méthode

Puisque, dans le cas des structures $L1_0$ nous avons divisé le réseau quadratique en deux types de sous réseau, nous considérons dans l'alliage ordonné, deux sortes de centres diffractants : ceux qui occupent les sites α de facteurs de diffusion f_α et ceux qui occupent les sites β de facteurs de diffusion f_β .

Le facteur de structure d'une raie (hkl) de diffraction des rayons X peut s'écrire :

$$F_{hkl} = \sum_0^n f_j \exp. 2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)$$

où f_j est le facteur de diffusion de l'atome placé au point de coordonnées x_j, y_j, z_j ce qui, d'après la définition des quatre sites du réseau, nous permet d'écrire :

$$F_{hkl} = f_\alpha + f_\alpha \exp. \pi i(h + k) + f_\beta \exp. \pi i(k + l) + f_\beta \exp. \pi i(1 + h)$$

Un cas particulier intéressant est celui où h et k sont de même parité et l de parité différente. Dans ce cas, la raie (hkl) est dite de surstructure et $F_{ss} = 2(f_\alpha - f_\beta)$.

Dans le cas général d'un alliage de composition quelconque

$$(N_A \neq M_\alpha)$$

$$f_\alpha = (1 - x - \frac{n_A}{M_\alpha})f_A + (x + \frac{n_A}{M_\alpha})f_B$$

$$f_\beta = \frac{n_A}{M_\alpha} f_A + (1 - \frac{n_A}{M_\alpha}) f_B$$

$$\begin{aligned} F_{ss} &= 2 \left[\left(1 - x - \frac{2n_A}{M_\alpha}\right)f_A + \left(x + \frac{2n_A}{M_\alpha} - 1\right)f_B \right] \\ &= 2 \left[1 - x - \frac{2n_A}{M_\alpha} (f_A - f_B) \right] = \left(\frac{P_1 + P_2}{2}\right)(f_A - f_B) \\ &= 2 (f_A - f_B) S \end{aligned}$$

II) Application au binaire or-cuivre et au ternaire or-cuivre-nickel de structure $L1_0$

- Cas du binaire

$$\begin{aligned} f_A &= f_{Au} \\ f_B &= f_{Cu} \end{aligned} \quad F_{ss} = 2(f_{Au} - f_{Cu})S$$

- Cas du ternaire

$$f_A = f_{Au} \quad f_B = \frac{N_{Cu} f_{Cu} + N_{Ni} f_{Ni}}{N_{Cu} + N_{Ni}}$$

$$F_{ss} = 2 \left(f_{Au} - \frac{N_{Cu} f_{Cu} + N_{Ni} f_{Ni}}{N_{Cu} + N_{Ni}} \right) S$$

L'intensité d'une raie de surstructure est donc proportionnelle au carré du paramètre d'ordre précédemment défini. Il est donc possible d'atteindre expérimentalement ce paramètre en mesurant, au diffractomètre à compteur, le rapport de l'intensité d'une raie de surstructure à celle d'une raie fondamentale pour laquelle h k et l sont de même parité et $F_f = 2(f_A + f_B)$.

Nous pouvons écrire :

$$\frac{I_{ss}}{I_f} = S^2 \frac{\left[\frac{1 + \cos^2 2\theta_m \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \cdot \exp - 2M \cdot n (f_A - f_B)^2 \right]_{ss}}{\left[\frac{1 + \cos^2 2\theta_m \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \cdot \exp - 2M \cdot n (f_A + f_B)^2 \right]_f}$$

Dans cette formule S est la seule inconnue.

III) Application aux alliages ordonnés de structure $L1_2$ ($AuCu_3$)

Le paramètre d'ordre à longue distance décrivant cette structure peut être mesuré expérimentalement grâce au rapport d'intensités :

$$\frac{I_{ss}}{I_f} = S^2 \frac{\left[\frac{1 + \cos^2 2\theta_m \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \cdot \exp - 2M \cdot n (f_A - f_B)^2 \right]_{ss}}{\left[\frac{1 + \cos^2 2\theta_m \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \cdot \exp - 2M \cdot n (f_A + 3f_B)^2 \right]_f}$$

C - Définition et mesure des paramètres d'ordre à courte distance

I) Définition des paramètres d'ordre à courte distance - Principe de leur mesure :

Dans une solution solide de substitution binaire, les atomes A et B peuvent se répartir de différentes manières entre les sites du réseau.

On a l'habitude de considérer deux cas limites pour lesquels la répartition des atomes entre les sites obéit à une loi simple.

a - Solution solide idéalement ordonnée

Les atomes de A et les atomes de B occupent des sites qui peuvent être définis par une loi de périodicité idéale. On peut toujours trouver trois translations élémentaires qui, appliquées à un motif invariable, permettent de définir les positions de tous les atomes dans le cristal.

b - Solution idéalement désordonnée

dans laquelle les sites sont occupés indifféremment par des atomes de A ou de B de telle manière que la probabilité de présence d'un atome de A, par exemple, dans un site donné soit statistiquement égale à la concentration moyenne de A dans la solution.

On peut envisager un très grand nombre d'états intermédiaires entre ces deux états limites. Certains de ces états peuvent dériver, par un simple échange d'atomes entre les différents sites, de la solution solide idéalement ordonnée. Ce sont eux que l'on considère comme des états d'ordre partiel à grande distance.

D'autres peuvent être considérés comme dérivant de l'état idéalement désordonné grâce à des échanges d'atomes qui tendent à former, autour des différents sites, des arrangements qui se comportent statistiquement comme un arrangement moyen unique représentable par un modèle. Il y a ainsi corrélation entre la nature de deux atomes qui ne sont pas éloignés de plus de quelques distances interatomiques.

Dans notre cas, une affinité entre atomes dissemblables provoque un ordre à courte distance que l'on peut définir à l'aide d'un paramètre qui rend compte de la nature des couples d'atomes se trouvant aux extrémités d'un vecteur $\vec{r}$ de translation du réseau.

De tels paramètres ont déjà été définis par Cowley (6). Soit p_A la probabilité de trouver un atome de B à la distance r_{xy} de A et p_B la probabilité de trouver un atome de A à la distance r_{xy} de B. On peut définir un paramètre d'ordre α_{r_A} correspondant au vecteur $\vec{r}_A$ d'origine A et un paramètre d'ordre α_{r_B} correspondant au vecteur $\vec{r}_B$ d'origine B ($\vec{r}_A$ et $\vec{r}_B$ ayant même module)

$$\text{On a : } \alpha_{r_A} = 1 - \frac{p_A}{C_B} \quad \text{et} \quad \alpha_{r_B} = 1 - \frac{p_B}{C_A}$$

Exprimons p_A et p_B en appelant m_{AA} le nombre de couples AA

m_{BB} le nombre de couples BB

m_{AB} le nombre de couples AB

m_{BA} le nombre de couples BA

$$p_A = \frac{m_{AB}}{m_{AA} + m_{AB}} \quad \text{et} \quad p_B = \frac{m_{BA}}{m_{BB} + m_{BA}} \quad \text{soit}$$

$$p_A = \frac{m_{AB}}{NC_A} \quad p_B = \frac{m_{BA}}{NC_B} \quad N \text{ étant le nombre total d'atomes.}$$

A chaque couple AB correspond un couple BA. Donc $m_{AB} = m_{BA}$

et
$$\frac{p_A}{C_B} = \frac{p_B}{C_A} \quad \text{et} \quad \alpha_{r_A} = \alpha_{r_B}$$

$$\alpha_r = 1 - \frac{p_A}{C_B} = 1 - \frac{p_B}{C_A}$$

A chaque vecteur $\vec{r}$ du réseau correspond un seul paramètre d'ordre α_r .
Si le désordre est complet

$$p_B = C_A \quad \text{et} \quad p_A = C_B \quad \text{donc} \quad \alpha = 0$$

Dans le cas de la structure quadratique pseudo cubique AuCu ($\frac{c}{a} \simeq 1$) ordonnée et de composition équiatomique, on a si on ne tient pas compte de la petite déformation du réseau :

$$\alpha_1 = -0,333 \quad \text{pour les 12 premiers voisins}$$

$$\alpha_2 = 1,000 \quad \text{pour les 6 seconds voisins}$$

$$\alpha_3 = -0,333 \quad \text{pour les 24 troisièmes voisins}$$

1 - Signification thermodynamique du paramètre α_1

Les résultats calorimétriques obtenus par J. Hertz (7) montrent que l'on calcule une valeur correcte de l'énergie interne de configuration d'un alliage ordonné à grande distance en considérant les énergies de liaison interatomique comme limitées aux atomes les plus voisins. Nous nous placerons dans cette hypothèse pour un alliage ordonné à courte distance et de composition équiatomique par exemple.

L'énergie interne de configuration de l'alliage binaire

s'exprime à partir de l'énergie de liaison E_{XY} entre deux atomes X et Y et de la probabilité p_{B_1} de présence d'un atome A autour d'un atome B. quelconque. Evaluons cette énergie interne dans le cas d'un alliage de composition équiatomique contenant $\frac{N}{2}$ atomes A et $\frac{N}{2}$ atomes B. Si l'alliage cristallise dans le système cubique à faces centrées, nous trouvons :

$$\begin{aligned} 12 N p_{B_1} & \text{ liaisons AB} \\ 6N(1 - p_{B_1}) & \text{ liaisons AA} \\ 6N(1 - p_{B_1}) & \text{ liaisons BB} \end{aligned}$$

donc

$$U = 12 N p_{B_1} \left(E_{AB} - \frac{E_{AA} + E_{BB}}{2} \right) + 6N(E_{AA} + E_{BB})$$

Posons $\Delta E = E_{AB} - \frac{1}{2} (E_{AA} + E_{BB})$

Dans le cas où l'alliage est dans un état de désordre parfait

$$U_D = 6N. (\Delta E + E_{AA} + E_{BB})$$

L'accroissement d'énergie interne que subit l'alliage lorsqu'il passe de l'état de désordre parfait à l'état d'ordre partiel à courte distance défini par la valeur p_{B_1} du paramètre d'ordre à courte distance :

$$U - U_D = 6N. \Delta E (2p_{B_1} - 1) = - 3N. \Delta E \alpha_1 \quad (1, II)$$

2 - Interprétation, à l'aide des paramètres d'ordre α_1 , du diagramme de diffraction des rayons X par la poudre de la solution solide de substitution désordonnée suivant la théorie et la formule de Debye. (démonstration générale).

L'intensité diffusée par la poudre s'écrit :

$$I = \sum_1^N \sum_1^N f_x \cdot f_y \frac{\sin k r_{xy}}{k r_{xy}}$$

f_x et f_y sont les facteurs de diffusion des atomes x et y se trouvant à la distance r_{xy} l'un de l'autre et

$$k = 2\pi \frac{|\vec{S} - \vec{S}_0|}{\lambda} = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$$

N est le nombre total d'atomes de la poudre.

Séparons, dans cette double somme, les N termes pour lesquels $x = y$ des termes pour lesquels $x \neq y$:

$$I = N(C_A f_A^2 + C_B f_B^2) + \sum_{x \neq y} \left\{ C_A f_A \left[(1-p_A) f_A + p_A f_B \right] + C_B f_B \left[(1-p_B) f_B + p_B f_A \right] \right\} \frac{\text{sinkr}_{xy}}{kr_{xy}}$$

Si nous considérons que, dans chaque cristallite, un atome est entouré de m_1 voisins à la distance r_1 , m_2 à la distance r_2 , m_i à la distance r_i , nous pouvons écrire cette double somme sous la forme de N fois une seule somme :

$$I = N(C_A f_A^2 + C_B f_B^2) + N \sum_{i \neq 0} m_i \left\{ C_A f_A \left[(1-p_A) f_A + p_A f_B \right] + C_B f_B \left[(1-p_B) f_B + p_B f_A \right] \right\} \frac{\text{sinkr}_i}{kr_i}$$

Dans cette expression, on peut faire apparaître le terme relatif à l'intensité des raies Debye-Scherrer du diagramme en l'ajoutant puis en le retranchant tout en ordonnant convenablement cette expression. Le facteur d'intensité des raies Debye-Scherrer s'écrit en effet :

$$N \sum_i m_i (C_A f_A + C_B f_B)^2 \frac{\text{sinkr}_i}{kr_i}$$

Nous effectuons l'opération de soustraction en considérant séparément les N termes pour lesquels $i = 0$ (qui sont aussi les N termes pour lesquels $x = y$) et les termes pour lesquels $i \neq 0$. Nous obtenons :

$$\text{pour } i = 0 \quad N(C_A f_A^2 + C_B f_B^2 - C_A^2 f_A^2 - C_B^2 f_B^2 - 2 C_A C_B f_A f_B) = N C_A C_B (f_A - f_B)^2$$

en tenant compte de l'égalité de définition $C_A + C_B = 1$

pour $i \neq 0$

$$\begin{aligned} N \sum_{i \neq 0} m_i & \left[C_A f_A^2 (1-p_A) + C_A f_A f_B p_A + C_B f_B^2 (1-p_B) + C_B f_A f_B p_B - C_A^2 f_A^2 - C_B^2 f_B^2 - 2 C_A C_B f_A f_B \right] \frac{\text{sinkr}_i}{kr_i} = \\ N \sum_{i \neq 0} m_i & \left[C_A f_A^2 (1-p_A - C_A) + C_B f_B^2 (1-p_B - C_B) - 2 C_A f_A f_B (1-p_A - C_A) \right] \frac{\text{sinkr}_i}{kr_i} \\ & = N \sum_{i \neq 0} m_i \left[C_A C_B (f_A - f_B)^2 \left(1 - \frac{p_A}{C_B} \right) \right] \frac{\text{sinkr}_i}{kr_i} = N \sum_{i \neq 0} m_i \alpha_i C_A C_B (f_A - f_B)^2 \frac{\text{sinkr}_i}{kr_i} \end{aligned}$$

Nous pouvons donc mettre I sous la forme générale :

$$I = N \left[\sum_i m_i (C_A f_A + C_B f_B)^2 \frac{\text{sinkr}_i}{kr_i} + C_A C_B (f_A - f_B)^2 + \sum_{i \neq 0} m_i \alpha_i C_A C_B (f_A - f_B)^2 \frac{\text{sinkr}_i}{kr_i} \right]$$

Nous voyons que cette expression comprend trois termes :

- le premier est le facteur d'intensité des raies Debye-Scherrer normales
- le second est le facteur d'intensité relatif à la diffusion continue prévue par Laue dans le cas d'une solution solide de substitution ne présentant pas de phénomènes d'ordre à courte distance.
- le troisième représente l'influence de l'ordre à courte distance qui se traduit par une modulation du fond continu de Laue.

On peut faire entrer le facteur d'intensité de la diffusion de Laue sous le signe $\sum$ du troisième terme en remarquant que $\alpha_0 = 1$ et $r_0 = 0$. L'intensité diffusée par atome s'écrit alors :

$$i = \frac{I}{N} = I_F + I_D = \sum_i m_i (C_A f_A + C_B f_B)^2 \frac{\text{sinkr}_i}{\text{kr}_i} + \sum_i m_i \alpha_i C_A C_B (f_A - f_B)^2 \frac{\text{sinkr}_i}{\text{kr}_i} \quad (2, II)$$

On trouvera dans l'appendice n° I une démonstration qui introduit la notion de facteur de diffusion moyen, attaché à un atome fictif, représentant la solution solide idéalement désordonnée.

$$I_F = \sum_i m_i (C_A f_A + C_B f_B)^2 \frac{\text{sinkr}_i}{\text{kr}_i} \quad \text{est l'intensité des raies Debye-Scherrer normales}$$

$$I_D = C_A C_B (f_A - f_B)^2 \sum_i m_i \alpha_i \frac{\text{sinkr}_i}{\text{kr}_i} \quad \text{est l'intensité du fond continu dû au désordre de substitution défini par}$$

les valeurs des paramètres d'ordre à courte distance α_i .

Le désordre de substitution dans une solution solide binaire ou pseudo binaire fait donc apparaître une intensité supplémentaire I_D sur le fond continu du cliché Debye-Scherrer. Le calcul précédent montre que les variations de cette intensité, en fonction de l'angle d'observation, dépendent de l'état d'ordre à courte distance de l'alliage :

- si le désordre est complet $I_D = C_A C_B (f_A - f_B)^2$ et sa variation en fonction de θ est seulement due à la variation, en valeur absolue, du terme $f_A - f_B$, qui décroît légèrement lorsque θ augmente.

- les calculs numériques montrent que l'ordre à courte distance module cette intensité diffusée I_D .

L'étude du profil de cette intensité diffusée devrait donc permettre d'atteindre les coefficients d'ordre à courte distance α_i .

II) Principe de la détermination expérimentale des coefficients d'ordre à courte distance

A - Intensité diffusée par une poudre de solution solide de substitution

L'intensité du fond continu $I_{\text{diff.}}$ d'un diagramme Debye-Scherrer est la somme

$$I_{\text{diff.}} = I_D + I_C + I_T \text{ de trois termes :}$$

I_D due au désordre de substitution que nous nous proposons de déterminer ici

I_C due à l'effet Compton

I_T due à l'agitation thermique

Les intensités I_C et I_T peuvent être calculées ; cependant, le calcul de I_T n'est possible que si l'on a une valeur sûre de la moyenne quadratique de déplacement des atomes par agitation thermique $\bar{u}^2$.

a) Diffusion Compton

En utilisant les facteurs de diffusion fournis par Compton et Allison on peut écrire :

$I_C = C_A I_{C_A} + C_B I_{C_B}$ où I_{C_A} et I_{C_B} sont les intensités diffusées par effet Compton respectivement par les atomes A et B.

b) Diffusion d'agitation thermique

Nous utilisons la théorie de Debye qui est une approximation suffisante lorsqu'il s'agit d'évaluer la diffusion d'origine thermique d'un diagramme de Debye-Scherrer. On peut écrire :

$$I_T = (C_A f_A + C_B f_B)^2 (1 - \exp(-2M)) \text{ avec } M = \frac{8\pi^2}{3\lambda^2} \cdot \sin^2 \theta \cdot \bar{u}^2$$

Les valeurs de $\bar{u}^2$ et de $\sin^2 \theta$ sont petites, tout au moins pour les angles inférieurs à 45° . On peut donc se limiter aux deux premiers termes du développement en série de l'exponentielle. Cela donne :

$$I_T = (C_A f_A + C_B f_B)^2 \cdot \frac{16\pi^2}{3\lambda^2} \cdot \sin^2 \theta \cdot \bar{u}^2$$

B) Mesure et étalonnage des intensités diffusées

Pour comparer entre elles les mesures d'intensités diffusées effectuées sur des échantillons de même composition, nous normalisons les mesures à la valeur d'une intensité qui ne dépend pas du traitement thermique effectué sur la poudre. Nous avons choisi la raie fondamentale (111) qui a une intensité constante que l'alliage soit ordonné à grande distance ou désordonné. L'étalonnage des intensités diffusées en "unités électrons" par atome se fait de la manière suivante :

L'étalon d'intensité choisi est l'intensité diffusée par une poudre de cuivre pur

$I_{\text{diff. Cu}} = I_{\text{T Cu}} + I_{\text{C Cu}} \cdot I_{\text{T Cu}}$ et $I_{\text{C Cu}}$ sont respectivement les intensités diffusées par atome par agitation thermique et par effet Compton. $I_{\text{C Cu}}$ est donné dans les tables.

$$I_{\text{T Cu}} = f_{\text{Cu}}^2 \cdot \frac{16\pi^2}{3\lambda^2} \cdot \sin^2 \theta \cdot \bar{u}^2$$

$\bar{u}^2$ est calculé à l'aide de la théorie de la chaleur spécifique en utilisant la température caractéristique de Debye du cuivre $T_D = 320^\circ\text{K}$. On trouve $\bar{u}^2 = 0,02$.

Soit ϕ l'énergie mesurée au compteur. On sait que l'on peut écrire, d'après la formule de Thomson :

$$\phi = I_{\text{diff.}} \times \frac{1 + \cos^2 2\theta_m \cdot \cos^2 2\theta}{1 + \cos^2 2\theta_m}$$

dans le cas où le faisceau incident est polarisé par réflexion sur la lame du monochromateur sous l'incidence θ_m .

En pratique, on mesure ϕ point par point, dans le domaine angulaire intéressant, puis on trace le profil $I_{\text{diff.}} = f(\theta)$ en faisant subir à chaque valeur ϕ la transformation

$$\frac{\phi \times (1 + \cos^2 2\theta_m)}{1 + \cos^2 2\theta_m \cdot \cos^2 2\theta}$$

Le profil $I_{\text{diff.}} = f(\theta)$ est normalisé puis étalonné en "unités électrons" par atome.

On obtient le terme I_D de l'intensité diffusée $I_{\text{diff.}}$ grâce à l'hypothèse suivante.

On suppose que la moyenne quadratique de déplacement des atomes est identique, à 25°C , dans l'alliage ordonné à grande distance et

dans l'alliage désordonné. Cette hypothèse n'est certainement pas rigoureusement valable car des expériences très récentes (7) montrent que la température de Debye de l'alliage dépend de son état d'ordre à grande distance. Cependant, la théorie ne permet pas, actuellement, de relier simplement $\bar{u}^2$ et T_D pour ces alliages et les variations de T_D sont suffisamment faibles pour que celles de $\bar{u}^2$ qui lui correspondent puissent être négligées dans ces expériences. Dans notre hypothèse, l'intensité diffusée dans le fond continu par une poudre d'alliage ordonné à grande distance tel que $S \approx 1$ nous permet d'atteindre la somme $I_T + I_C$ et son profil en fonction de l'angle d'observation θ . Elle est systématiquement retranchée à l'intensité diffusée par la poudre de l'alliage désordonné mesurée à la même température. Nous obtenons ainsi le profil :

$$I_D = I_{\text{diff.}} - (I_T + I_C) \text{ en fonction de l'angle d'observation}$$

C) Principe de la détermination (dans le cadre de la théorie exposée précédemment) des paramètres d'ordre des trois premières couches d'atomes entourant chaque atome de l'alliage

Il peut sembler évident que la corrélation entre la nature des atomes se trouvant aux extrémités d'un vecteur $\vec{r}_i$ s'évanouit au fur à mesure que le module de ce vecteur croît. Nous verrons cependant, à la fin de ce paragraphe, que la nature physique de cette corrélation est difficile à établir.

1°) Une première technique de calcul devrait permettre d'atteindre les paramètres d'ordre α_i . Elle utilise la méthode des moindres carrés.

Nous pouvons écrire I_D sous la forme suivante :

$$I_D = C_A C_B (f_A - f_B)^2 \left[1 + \sum_{i \neq 0} m_i \alpha_i \frac{\text{sinkr}_i}{\text{kr}_i} \right]$$

$$\text{d'où } \sum_{i \neq 0} m_i \alpha_i \frac{\text{sinkr}_i}{\text{kr}_i} = \frac{I_D}{C_A C_B (f_A - f_B)^2} - 1 = X$$

Nous avons admis, peut être un peu arbitrairement, que la corrélation entre la nature d'un atome et celle de ses quatrièmes voisins et des suivants est si peu marquée que les paramètres α_i $i \gg 4$ correspondant aux distances $r_i \gg 4$ rendent les termes où $i \gg 4$ de l'expression de I_D négligeables. On peut justifier qualitativement cette approximation en remarquant que lorsque i croît α_i décroît ainsi que la valeur absolue de la fonction $\frac{\text{sinkr}_i}{\text{kr}_i}$. Cette hypothèse a été faite aussi dans le souci de réduire les calculs $\frac{\text{sinkr}_i}{\text{kr}_i}$ numériques qui,

malgré cette approximation, sont encore très longs.

Pour $i = 1, 2, 3$ minimisons la valeur W^2 telle que :

$$W^2 = \sum_{\theta} (m_1 \alpha_1 \frac{\sin kr_1}{kr_1} + m_2 \alpha_2 \frac{\sin kr_2}{kr_2} + m_3 \alpha_3 \frac{\sin kr_3}{kr_3} - X)^2$$

en appelant f, g, h les termes $\frac{\sin kr_1}{kr_1}$; $\frac{\sin kr_2}{kr_2}$; $\frac{\sin kr_3}{kr_3}$ et en effectuant successivement $\frac{\delta W^2}{\delta \alpha_1}$, $\frac{\delta W^2}{\delta \alpha_2}$, $\frac{\delta W^2}{\delta \alpha_3}$

il vient :

$$m_1 \alpha_1 \sum_{\theta} f^2 + m_2 \alpha_2 \sum_{\theta} fg + m_3 \alpha_3 \sum_{\theta} fh = \sum_{\theta} fX$$

$$m_2 \alpha_2 \sum_{\theta} g^2 + m_3 \alpha_3 \sum_{\theta} fh + m_1 \alpha_1 \sum_{\theta} gh = \sum_{\theta} gX$$

$$m_3 \alpha_3 \sum_{\theta} h^2 + m_1 \alpha_1 \sum_{\theta} gh + m_2 \alpha_2 \sum_{\theta} fg = \sum_{\theta} hX$$

Les solutions de ces trois équations donnent les valeurs des paramètres α_1 , α_2 , et α_3 .

2°) Une deuxième méthode consiste à essayer par tâtonnement différents groupes de valeurs α_i à l'aide desquels on calcule I_D points par points. Les valeurs de α_i ne doivent pas être prises, bien entendu, totalement au hasard.

Considérons tout d'abord la population des différentes couches i d'atomes entourant un atome quelconque.

Numéro de la couche	Nombre d'atomes dans cette couche	Coordonnées des atomes de la couche	α dans le cas où l'alliage est totalement ordonné à grande distance
0	1	0 0 0	1
1	12	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$	- 1/3
2	6	1 0 0	1
3	24	$1 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	- 1/3
4	12	1 1 0	1
5	24	$\frac{3}{2} \frac{1}{2} 0$	- 1/3
6	8	1 1 1	1
7	48	$\frac{3}{2} 1 \frac{1}{2}$	- 1/3

Dans le cas de nos alliages, la formation d'une phase ordonnée à basse température révèle une certaine affinité entre atomes dissemblables. Si

l'on choisit comme origine un atome A on aura un excès d'atomes B dans la première couche ce qui peut s'écrire :

$$- 0,333 < \alpha_1 < 0$$

Un atome de la deuxième couche a quatre liaisons avec la première couche, 4 liaisons avec la troisième couche et 4 liaisons avec la cinquième. L'excès d'atomes B dans la première couche provoque ainsi un excès d'atomes A dans la seconde. L'excès d'atomes A dans la deuxième couche est relativement moins important que l'excès d'atomes B dans la première. On peut écrire

$$0 < \alpha_2 < 1 \text{ et } \frac{\alpha_1}{-0,333} > \alpha_2$$

Pour la troisième couche, le problème est un peu plus compliqué. Sur les 12 liaisons d'un atome se trouvant dans cette couche, deux se font avec la couche 1 et une avec la couche 2.

Les liaisons avec la couche 1 tendent à provoquer, dans la couche 3, un excès d'atomes A ; la liaison avec la couche 2 tend à provoquer un excès d'atomes B . Ces deux effets de signes opposés, tendent à se compenser, tout au moins partiellement et il ne semble pas physiquement impossible que l'on ait un excès d'atomes A sur la troisième couche. Ce fait a déjà été observé expérimentalement par Cowley (6) sur l'alliage $AuCu_3$ à $405^\circ C$. Cet auteur donne $\alpha_3 = 0,009$. Le signe "plus" de ce coefficient prouve l'excès d'atomes A . Il faut remarquer cependant que Jaumot et Sutcliffe (8) trouvent, pour un alliage de composition très voisine, un coefficient α_3 négatif. La compensation entre les effets des liaisons 3-1 et 3-2 nous conduit à choisir des valeurs très petites pour α_3 avec, cependant, une incertitude sur le signe que notre méthode expérimentale ne permet pas de lever. La détermination des coefficients α_1 par diffusion des rayons x par un monocristal est, de ce point de vue, supérieure. La très petite valeur de α_3 rend heureusement sa contribution à l'intensité diffusée pratiquement négligeable. Les calculs numériques ont été réalisés à la machine à calculer électronique CAE 510. En pratique, les valeurs de α introduites dans le calcul, ont été choisies en tenant compte des inégalités suivantes :

$$\left. \begin{array}{l} - 0,333 < \alpha_1 < 0 \\ 0 < \alpha_2 < 1 \end{array} \right\} (3, II)$$

$$\frac{\alpha_1}{-0,333} > \alpha_2$$

Ces inégalités laissent cependant des possibilités de choix des α_1 encore très variées. Le problème serait cependant résolu si une théorie thermodynamique permettait de relier entre eux les différents α_1 .

CHAPITRE III

ETUDE DE LA TRANSFORMATION ORDRE-DESORDRE DE L'ALLIAGE BINAIRE DE COMPO-
SITION EQUIATOMIQUE AuCu ET DES ALLIAGES TERNAIRES OR-CUIVRE-NICKEL DERIVES
DE L'ALLIAGE AuCu

A - Alliage binaire équiatomique AuCu

Le diagramme d'équilibre des alliages binaires or-cuivre établi par A. Pianelli (8) (9) montre, qu'à la composition équiatomique AuCu, la solution solide possède trois états d'équilibre différents : une phase ordonnée quadratique I stable depuis les basses températures jusqu'aux environs de 380°C ; une phase ordonnée orthorhombique II stable de 380 à 410°C et, enfin, au dessus de 410°C, une phase désordonnée cubique à faces centrées. Pour nous permettre d'étudier le processus de mise en ordre de l'alliage présentant cette composition remarquable, nous avons préparé, à partir de fusions différentes, quatre échantillons de limaille compressée. La détermination des températures de transformation de cet alliage a été effectuée par une méthode que nous décrirons un peu plus loin à propos du diagramme d'équilibre des alliages AuCu-Ni.

Nous avons trouvé que le passage du désordre à l'ordre se fait de la manière suivante :

- au dessus de 414°C nous observons la phase désordonnée α cubique à faces centrées; entre 414 et 411°C une zone à deux phases $\alpha + II$; entre 411 et 385°C une zone monophasée II ; entre 385 et 376°C nous trouvons une zone biphasée I + II et enfin, au dessous de 376°C, la forme ordonnée quadratique I est stable.

Il était admis jusqu'ici que, pour la composition AuCu, le diagramme d'équilibre ne présente pas de domaine biphasé. En particulier, la zone de mélange I + II qui s'étend sur un intervalle de température de 9°C n'a pas été signalée par les différents auteurs qui ont étudié le diagramme. Une exploration complète de ce domaine, degré par degré, sur nos quatre échantillons, nous a permis d'obtenir des résultats tout à fait reproductibles qui montrent, qu'à l'équilibre, le rapport des phases I et II évolue d'une manière continue.

On ne peut expliquer ces résultats par un écart de composition de nos alliages par rapport à la composition équiatomique. La reproductibilité des résultats sur des échantillons provenant de coulées différentes et une mesure du paramètre à 10^{-3}° Å près sur deux de ces échantillons excluent cette hypothèse. Nous avons vérifié aussi qu'on ne peut imputer ces résultats à une trempe insuffisante de l'échantillon. Nous avons montré en effet que le rapport des phases en équilibre est conservé dès l'instant que la vitesse moyenne de refroidissement au cœur de ces échantillons est supérieure à 1°C/s . Ce résultat ne vaut, évidemment, que pour des échantillons ayant des formes et des dimensions voisines de celles de nos propres échantillons. Les vitesses moyennes de refroidissement utilisées, de l'ordre de 300°C/s , sont donc très suffisantes.

I) Etude, à différentes températures d'équilibre, de la phase ordonnée quadratique I

La méthode de mesure d'intensité des raies Debye-Scherrer précédemment décrite nous a permis de déterminer le paramètre d'ordre à longue distance de la phase I à différentes températures d'équilibre.

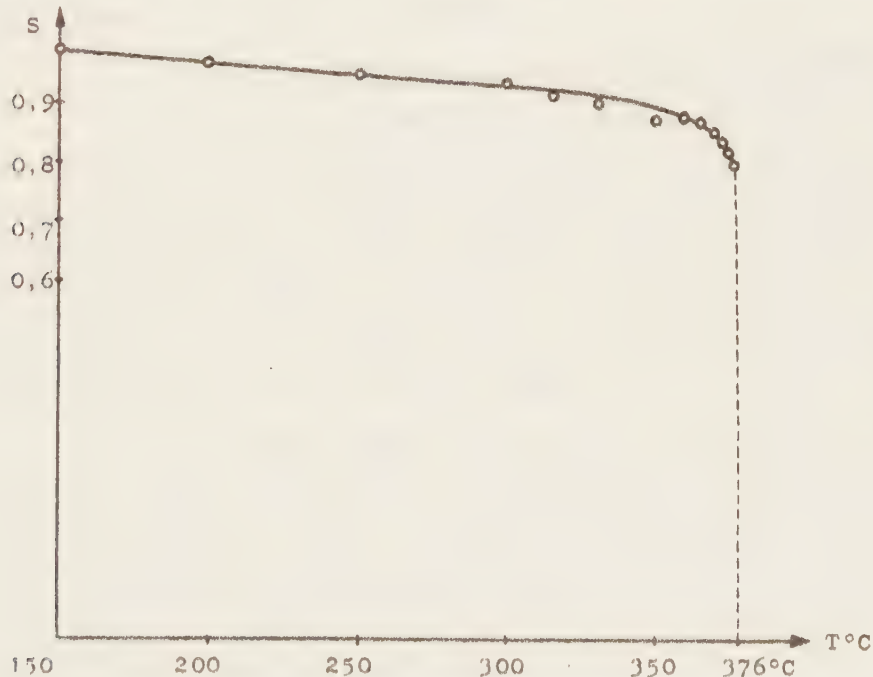


Figure VII

Variations du paramètre d'ordre à longue distance S de la phase I de l'alliage de composition équiatomique AuCu en fonction de la température d'équilibre de l'alliage.

Le diagramme de la figure VII montre que ce paramètre varie d'une valeur très voisine de 1, atteinte vers 150°C, à la valeur 0,8 atteinte à 376°C, température limite du domaine monophasé (I) (10). Ces résultats sont en contradiction avec ceux que Roberts (11) a obtenus par une méthode analogue. Dans le même domaine de température, cet auteur a enregistré une variation du paramètre d'ordre de 1 à 0,97 seulement. Par contre, nos résultats sont en bon accord avec les mesures calorimétriques de R.L. Orr (12) qui a observé, dans ce même domaine de températures, une variation de l'énergie de mise en ordre voisine de 40 %. Si, comme Bragg et Williams et plus récemment J. Hertz (7), on admet que l'énergie de mise en ordre varie comme S^2 , on voit que l'accord entre la méthode cristallographique et la méthode calorimétrique est excellent. Comme R.L. Orr, nous pensons que les résultats de Roberts sont entachés d'une erreur par excès qui provient d'une trempe insuffisante de ses échantillons.

Au cours de nos expériences, nous avons utilisé des vitesses moyennées de refroidissement comprises entre 250 et 300°C/s. Ces vitesses sont très suffisantes puisque nous avons obtenu nous même, pour le paramètre d'ordre, les mêmes valeurs en trempant l'échantillon avec des vitesses V_R comprises entre 150 et 250°C/s.

II) Etude expérimentale de la phase orthorhombique II

Johanson et Linde (13) ont signalé les premiers cette structure et en ont donné une description simple : le réseau de cette phase serait constitué par l'alternance régulière de deux groupes de M mailles du type AuCuI décalés l'un par rapport à l'autre d'une translation $\frac{a+c}{2}$ ce qui justifie l'appellation d'antiphase périodique donnée à cette structure. Par étude au microscope électronique, de lames minces monocristallines AuCuII, Ogawa et Watanabe (14) ont conclu à une dilatation du paramètre localisée à la frontière antiphase et telle que $\frac{b}{a} \simeq 1,003$.

Ce modèle (figure VIII) a été repris par A. Pianelli (9) qui a donné la valeur des facteurs de structure des différentes raies du diagramme de diffraction dans le cas où cette phase serait complètement ordonnée. Nous avons repris ce modèle afin de décrire un alliage ayant cette structure cristalline et se trouvant à l'état partiellement ordonné. Si la maille orthorhombique contient 2M mailles quadratiques dont M de type M_1 et M de type M_2 avec une dilatation b entre les deux groupes, on peut définir, pour cette structure, deux types de sites :

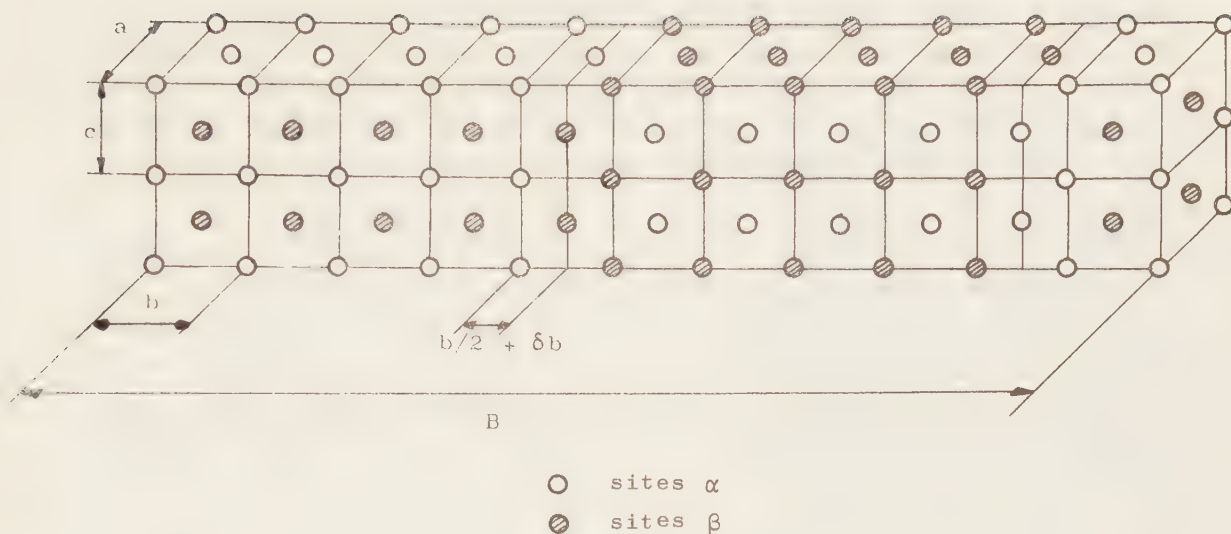


Figure VIII

Maille de la phase orthorhombique AuCuII
 représentée dans le cas particulier où $M = 5$

$$\begin{array}{l}
 \text{Sites } \alpha \\
 \left(\begin{array}{ccc} 0 & , & 0 & , & 0 \\ \frac{a}{2} & , & \frac{b}{2} & , & 0 \end{array} \right) M_1 \\
 \left(\begin{array}{ccc} \frac{a}{2} & , & (M+\delta)b & , & \frac{c}{2} \\ 0 & , & (M+\frac{1}{2}+\delta)b & , & \frac{c}{2} \end{array} \right) M_2 \\
 \\
 \text{Sites } \beta \\
 \left(\begin{array}{ccc} \frac{a}{2} & , & 0 & , & \frac{c}{2} \\ 0 & , & \frac{b}{2} & , & \frac{c}{2} \end{array} \right) M_1 \\
 \left(\begin{array}{ccc} 0 & , & (M+\delta)b & , & 0 \\ \frac{a}{2} & , & (M+\delta+\frac{1}{2})b & , & 0 \end{array} \right) M_2
 \end{array}$$

Si nous supposons que les sites α sont occupés entièrement par des atomes d'or dans le cas où cette phase est complètement ordonnée, on peut définir l'état d'ordre d'un alliage partiellement ordonné à l'aide du paramètre

$$S = 1 - \frac{2n_{\text{Au}\beta}}{M_\alpha}$$
 où $n_{\text{Au}\beta}$ est la proportion des atomes d'or se trouvant sur des sites β .

Si P est le nombre de groupe M , (dans le modèle de Johansson et Linde $P = 2$) on définit l'indice de multiplicité de la maille $N = PM$. Avec ces définitions, un plan d'indice $h k l$ repéré dans le réseau dont la maille élémentaire est une maille quadratique du type AuCuI devient hKl quand on le repère dans le réseau AuCuII avec $K = nk$.

L'étude du facteur de structure des différentes raies Debye-Scherrer de la phase II montre que les raies fondamentales de la phase I sont conservées tant en intensité qu'en position, du moins à la légère modification introduite par δb près. Les raies de surstructure de la phase I d'indices (hkl) avec h et k de même parité et l de parité différente disparaissent et sont remplacées par des satellites d'indices $h, K \pm (2p - 1) \frac{P}{2}$, l avec $p = 1, 2 \dots M$. Le calcul montre que le facteur de structure de ces raies satellites s'écrit, si on appelle $r = (2p-1)\frac{P}{2}$

$$F_{hKl} = (f_{Au} - f_{Cu}) \frac{2P}{1 - \exp(\eta i \frac{r}{N})} S$$

$$\simeq (f_{Au} - f_{Cu}) \frac{2PN}{-\eta i r} \cdot S$$

On montre donc que deux satellites correspondant à la même valeur de p doivent avoir même facteur de structure donc même facteur d'intensité $/F^2$. Nous pouvons calculer d'autre part le rapport des facteurs d'intensité des deux premiers satellites correspondant aux valeurs $p = 1$ et $p = 2$

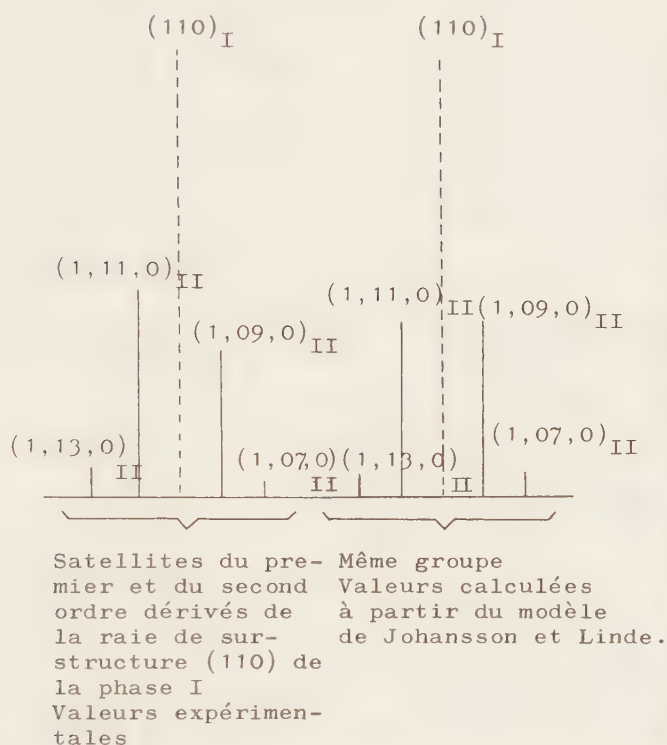
$$\frac{\left| F_{p=1} \right|^2}{\left| F_{p=2} \right|^2} \simeq \frac{(f_{Au} - f_{Cu})^2 \frac{4P^2}{\eta^2 \frac{P^2}{4}} \cdot S^2}{(f_{Au} - f_{Cu})^2 \frac{4P^2}{\eta^2 \frac{9P^2}{4}} \cdot S^2} \simeq \frac{1}{9}$$

Nous avons essayé de vérifier ces deux résultats essentiels prévus par le modèle de Johansson et Linde.

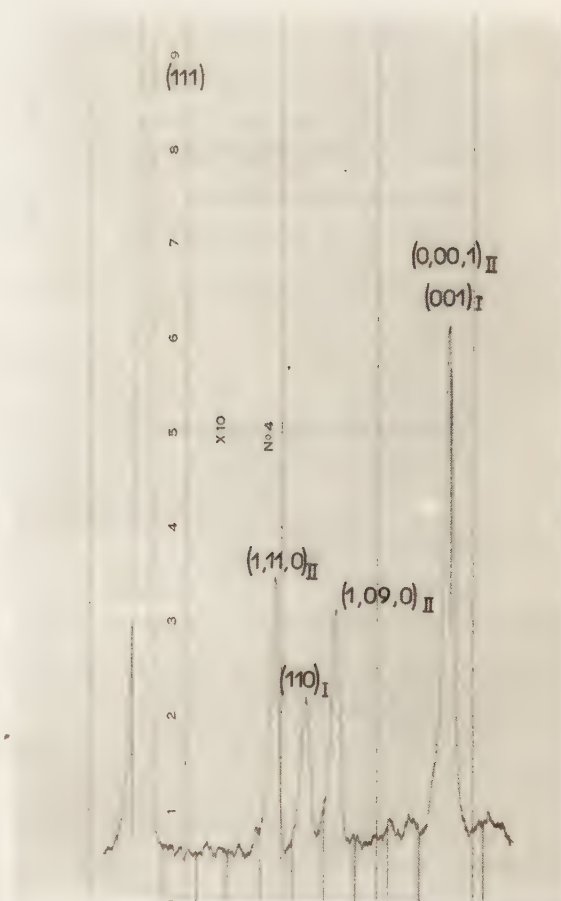
- Les mesures effectuées sur plusieurs couples de satellites de même ordre montrent que leur facteur d'intensité n'est pas identique comme le laissait prévoir le modèle. Le facteur d'intensité du satellite de petit angle ($K' = K - r$) est toujours plus faible que celui du satellite de grand angle ($K' = K + r$).

- Le rapport du facteur d'intensité du second satellite ($p = 2$) au premier ($p = 1$) que le modèle prévoit égal à $1/9$ a été trouvé égal à $1/18$, soit la moitié de la valeur prévue. Nos mesures portent sur l'intensité

des satellites issus de la raie (110) de la phase I (figure IX).



(a)
Valeurs théorique et expérimentale des facteurs d'intensité du groupe de satellites issus de la raie (110) de la phase I.



(b)
Cliché Debye-Scherrer de l'alliage de composition équiatomique AuCu en équilibre à 383°C (mélange I + II). On remarque la dissymétrie importante de l'intensité des satellites (1, 11, 0) et (1, 09, 0). La dissymétrie des facteurs d'intensité F_{hkl} de ces satellites est plus accentuée encore

Le modèle de Johansson et Linde suffit donc pour expliquer qualitativement le diagramme de diffraction mais ne rend pas compte de l'intensité de certaines raies du diagramme.

Jéhanno et Périot (15) interprètent la dissymétrie de l'intensité des satellites du même ordre par une modulation périodique de la

position des atomes par rapport au réseau moyen. Ces auteurs concluent à des délocalisations d'atomes aux frontières d'antiphases, en opposition de phase pour chaque type d'atomes, et de l'ordre de $0,10 \text{ \AA}$. La complexité du modèle proposé et l'incertitude quant à la nature exacte de la délocalisation des atomes nécessaire pour expliquer la dissymétrie des satellites ne nous a pas permis de reprendre ce modèle pour réaliser une étude semblable à celle que nous avons faite sur AuCuI. On ne peut plus envisager de décrire l'état d'ordre à grande distance de l'alliage à l'aide d'un paramètre d'ordre S comme nous l'avons fait en reprenant le modèle simple de Johansson et Linde.

B - Etude des alliages ternaires or-cuivre-nickel

I) Diagramme d'équilibre des alliages ternaires or-cuivre-nickel dérivant de la composition équiatomique AuCu par substitution partielle de nickel au cuivre.

Les compositions étudiées sont voisines de la composition équiatomique du système binaire or-cuivre. Nous nous sommes surtout attaché à l'étude d'alliages dérivés de la composition équiatomique AuCu par substitution partielle du nickel au cuivre ou du nickel à l'or. La détermination du diagramme d'équilibre a été effectuée par diffraction des rayons X sur des alliages traités thermiquement suivant trois techniques expérimentales :

- Les alliages, sous forme de poudre, sont recuits en ampoules de pyrex scellées sous vide dans des fours à régulation Chévenard, puis trempés à l'air ou à l'eau.

Comme nous le verrons ultérieurement, ces trempes sont insuffisantes pour conserver l'état d'ordre à longue distance de la phase ordonnée mais permettent de conserver le rapport des phases en présence. C'est ainsi que, dans une zone biphasée du diagramme, le rapport pondéral des phases mesuré à 25°C sur un échantillon trempé est indépendant de la vitesse de refroidissement de trempé dès l'instant que cette vitesse est supérieure à $0,5^{\circ}\text{C/s}$. Les vitesses de refroidissement que nous donnons n'ont de signification que pour des échantillons ayant la forme et les dimensions de nos échantillons. Cette propriété importante a été également établie grâce à des mesures d'intensité effectuées à la température même à laquelle l'alliage est en équilibre.

Le diagramme d'équilibre a été établi grâce à une méthode d'approche systématique qui consiste à observer l'apparition ou la dispa-

rition des raies de Debye-Scherrer d'une phase lorsque l'on fait varier la température de maintien isotherme avant trempe. Nous avons utilisé dans ce travail la chambre multiple de De Wolff. Nous avons ainsi obtenu un premier tracé du diagramme d'équilibre. Nous avons déjà rendu compte de la qualité de la régulation thermique des fours utilisés (chap. I). D'autre part, nos thermocouples n'ont pas été préalablement étalonnés, mais appairés de telle manière que le constructeur garantit leur justesse à 2°C près. Les résultats obtenus nous permettent de penser que les lignes de ce premier tracé du diagramme étaient définies à $\pm 2^\circ\text{C}$ près.

- Les alliages, sous forme de limaille compressée, sont recuits en atmosphère d'hydrogène (chap. I) et le cliché de diffraction des rayons X est obtenu au goniomètre à compteur. L'excellente régulation thermique du four, associée au fait que toutes les mesures de températures furent faites avec le même thermocouple, nous a permis de tracer avec précision le diagramme.

Nous avons étudié de cette manière les alliages contenant respectivement 0 ; 1 ; 1,5 ; 2 ; 2,5 ; 3 ; 4 ; 5 ; 6,25 ; 7 et 10 at. % de nickel.

Nous avons obtenu ainsi le diagramme de la figure X.

- Certaines températures de transition de ce diagramme ont été vérifiées en suivant l'évolution des phases en présence par diffraction des rayons X à haute température. Nous avons étudié ainsi les alliages contenant 4 et 5 at. % de nickel. Comme nous l'avons signalé au premier chapitre, ce dispositif expérimental permet de stabiliser la température de traitement thermique à mieux de 0,5°C. Dans la zone des températures critiques, on fait varier la température degré par degré en attendant, à chaque température, un temps suffisant pour que l'équilibre soit atteint. On considère qu'il en est ainsi quand l'intensité des raies de diffraction caractéristique de chaque phase ne varie plus avec le temps.

Les expériences ont été faites soit en température croissante soit en température décroissante. Les expériences en température décroissante sont plus délicates car un phénomène cinétique de retard à la transformation se manifeste à certaines températures par des périodes d'induction assez longues. Il faut toutefois noter, qu'une fois la transformation achevée, l'état d'équilibre atteint est identique à celui que l'on obtient, à la même température, en température croissante. Cette particularité de la transformation sera précisée au cours de l'exposé des résultats sur la cinétique de la transformation $\alpha \rightleftharpoons \beta$ I qui se trouve à la fin de ce chapitre.

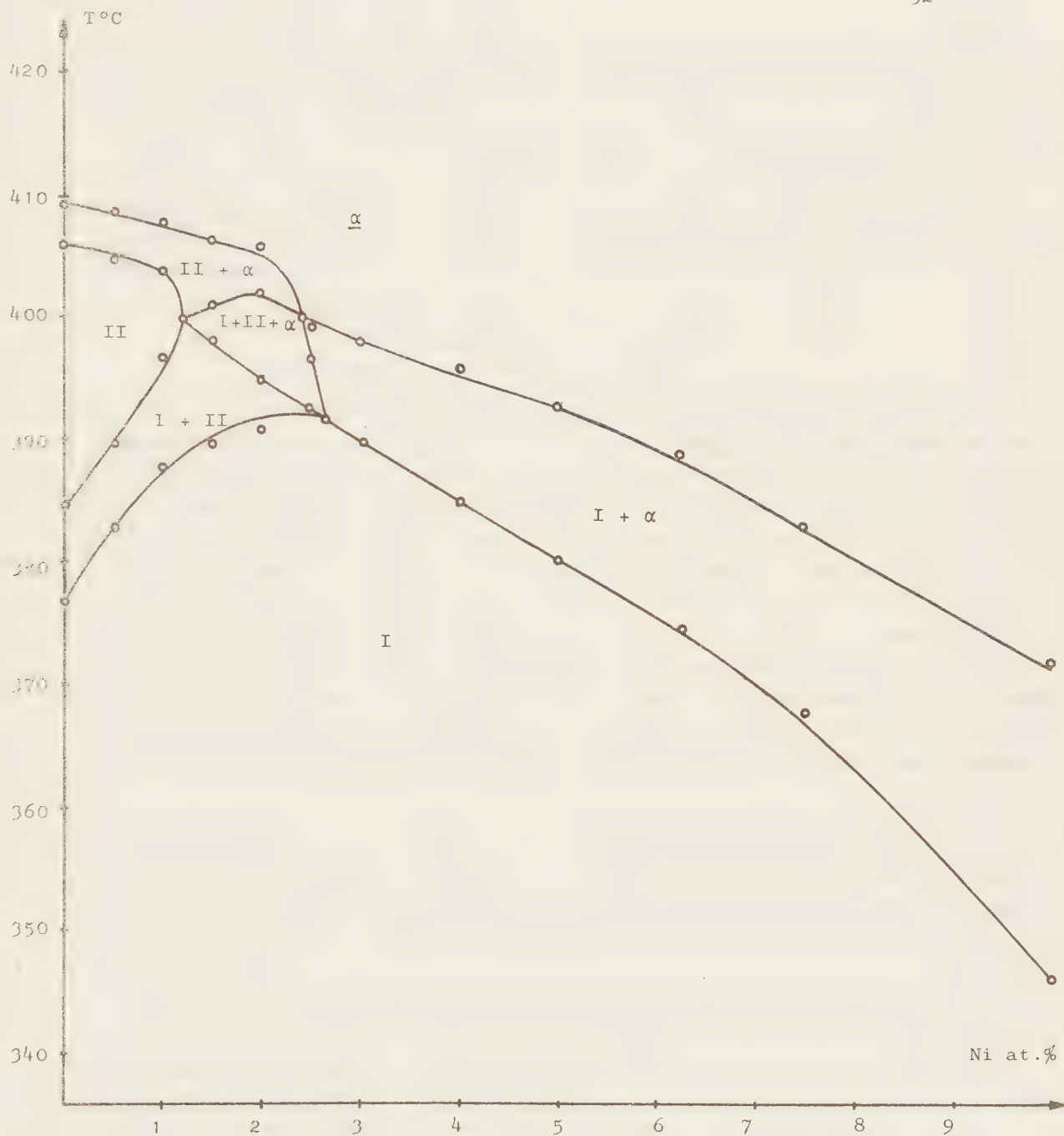


Figure X

Diagramme d'état des alliages $\text{Au}_{0.50}\text{Cu}(1-x)\text{Ni}_{0.50}$

On a pu vérifier, par cette méthode, la valeur des températures de transition déterminées à l'aide des techniques expérimentales utilisant des échantillons trempés dans le cas des alliages à 4 et 5 at. Ni %.

En ce qui concerne ce diagramme, il faut remarquer qu'il n'apparaît pas d'autre phase que celles que nous avons trouvées au cours de l'étude de l'alliage binaire de composition équiatomique AuCu. Le nickel entre en solution solide dans ces alliages pour toutes les teneurs étudiées. Nous retrouvons en effet :

- la phase α cubique à faces centrées désordonnée
- la phase II orthorhombique ordonnée
- la phase I quadratique ordonnée

Lorsqu'on substitue progressivement du nickel au cuivre, le domaine monophasé de structure du type II se réduit progressivement et se ferme vers 1,25 % de nickel. La phase II peut cependant être encore mise en évidence jusqu'à 2,5 at% de nickel environ. Elle est alors en équilibre avec l'une des deux autres phases ou même avec les deux à la fois. Le passage de la phase I ordonnée à la phase α désordonnée se fait alors en traversant successivement les zones I ; I + II ; I + II + α ; II + α ; α . La zone de stabilité simultanée des trois phases I + II + α subsiste jusque vers 2,5 at. % de nickel environ. Pour des teneurs supérieures à 2,5 at. %, la phase II disparaît définitivement. Seules subsistent la phase ordonnée quadratique I et la phase désordonnée cubique à faces centrées. La transformation ordre-désordre se fait alors avec la succession des phases :

$$I ; I + \alpha ; \alpha$$

Dans cette partie du diagramme, les températures de transition diminuent au fur et à mesure que la teneur en nickel augmente. L'addition de nickel, même à faible teneur, déstabilise la phase II. La phase I stabilisée pour les faibles teneurs en nickel est au contraire déstabilisée pour des teneurs plus importantes.

Nous donnons le diagramme jusqu'à une teneur en nickel égale à 10 at. %. L'étude des alliages contenant 12,5 ; 15 et 20 at. % de nickel a été faite. Cependant, les vitesses de transformation deviennent très faibles et nous ne sommes pas certain que les alliages aient atteint leur état d'équilibre même après des maintiens isothermes de 3000 heures.

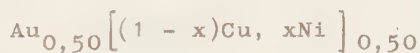
Une série d'alliages dérivés de l'alliage binaire équiatomique AuCu par substitution partielle du nickel à l'or, a été élaborée. Qualitativement, le diagramme d'équilibre de ces alliages se présente comme le

diagramme précédent. En particulier, la phase II disparaît pour une teneur en nickel voisine de celle que nous avons donné précédemment. En effet, à une teneur en nickel supérieure à 3 at. %, on passe de l'ordre au désordre par la succession des phases I ; I + α ; α . Dans ce cas, cependant, les températures de transition semblent décroître plus rapidement avec la teneur en nickel que dans le cas précédent.

Un alliage contenant 47,5 at. % d'or, 47,5 at. % de cuivre et 5 at. % de nickel présente encore une transformation ordre-désordre qui se fait sans passage par la phase orthorhombique II. En conclusion, nous remarquerons que le diagramme proposé obéit qualitativement à la règle des phases.

II) Influence du nickel sur l'état d'ordre maximum que peut atteindre l'alliage (16)

L'étude a été effectuée sur les nuances d'alliages précédemment citées dont on peut représenter la composition à l'aide des formules générales suivantes :



Cette dernière composition peut être obtenue en ajoutant une certaine quantité de nickel à l'alliage équiatomique AuCu.

L'expérience montre que pour réaliser, dans les meilleurs délais, l'état d'ordre maximal qui correspond sensiblement à l'état d'équilibre à 150°C, il faut porter ces alliages à une température d'environ 20°C inférieure à la température critique, les refroidir par paliers successifs, très lentement, jusqu'à 150°C en les maintenant à ces températures intermédiaires pendant un temps suffisant pour atteindre l'équilibre. Par exemple, pour l'alliage de composition 50 at. % Au, 40 at. % Cu et 10 at. % Ni, le maintien à 150°C doit être de l'ordre de 3000 heures.

Une étude complète a été effectuée sur des alliages dérivés de la composition équiatomique AuCu par substitution partielle du nickel au cuivre. Les alliages contiennent respectivement 3 ; 5 ; 7,5 ; 10 et

12,5 at. % de nickel. La mesure du paramètre d'ordre à longue distance est faite par la méthode décrite au chapitre II en utilisant la raie de sur-structure (201).

On peut comparer les résultats expérimentaux aux résultats du calcul dans le cas limite où $S = 1$ (tous les sites α sont occupés par les atomes d'or) et dans le cas particulier où un nombre d'atomes d'or égal au nombre d'atomes de nickel auraient été expulsés des sites α ($S = 1 - \frac{2N_{Ni}}{M_{\alpha}}$).

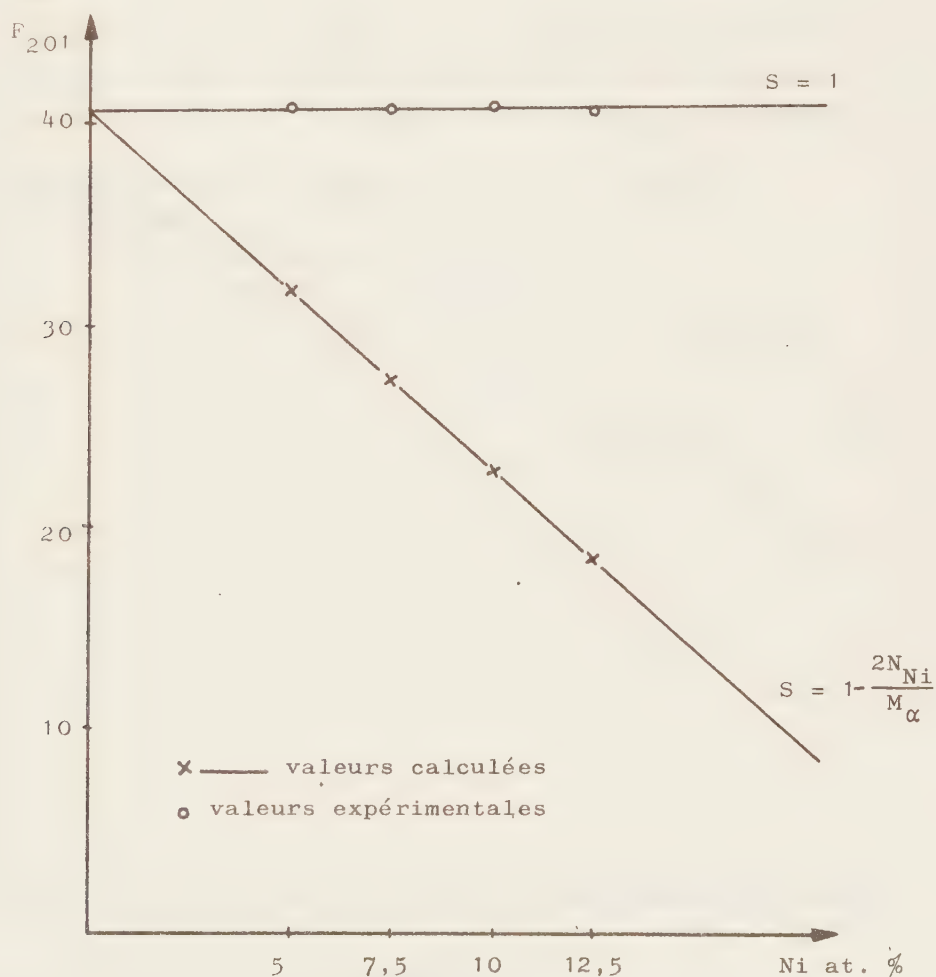


Figure XI

Courbes de variation du facteur de structure de la raie (201) d'alliages de composition $[Au_{0,50} Cu(1-x), xNi]$ 0,50

$$S = 1 - \frac{2N_{Ni}}{M_{\alpha}}$$

La figure XI sur laquelle nous avons placé, d'une part, les droites représentatives des variations du facteur de structure $F_{(201)}$ de la raie de surstructure en fonction de la teneur en nickel pour $S = 1$ et $S = 1 - \frac{2N_{Ni}}{M_{\alpha}}$ et, d'autre part, nos mesures expérimentales, permet de juger de la sensibilité de la méthode. En particulier, dans le cas de l'alliage contenant 12,5 at. % de nickel, une différence de facteur de structure de 20,6 correspond au passage du quart des atomes d'or des sites α sur les sites β . Le fait que la valeur mesurée de $F_{(201)}$ s'écarte de moins de 0,6 de la valeur calculée dans l'hypothèse où $S = 1$, correspond à une indétermination de moins de 1 % sur le degré d'occupation des sites α .

Nous avons rassemblé les résultats relatifs aux trois nuances d'alliages sur le diagramme de la figure XII. Les points $\bullet$ concernent les alliages du type $Au_{0,50}[Cu(1-x), xNi]_{0,50}$, les points $\blacksquare$ les

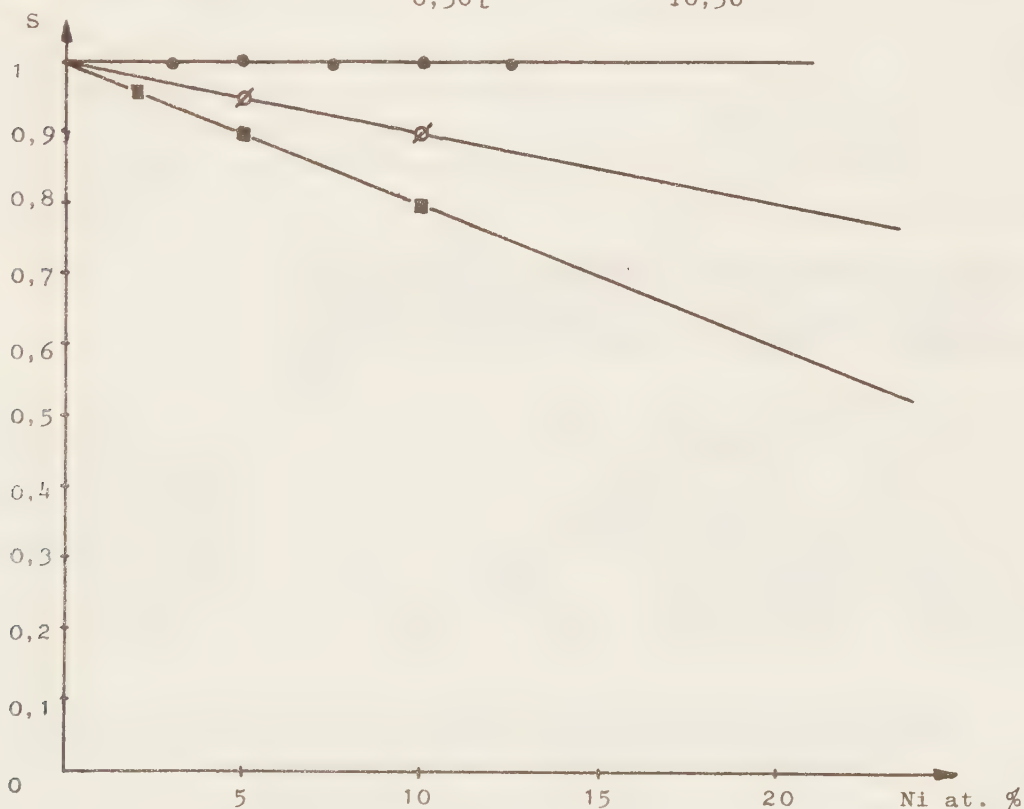


Figure XII

Valeurs des paramètres d'ordre maximum qu'atteignent, après un traitement thermique adéquat, les alliages de compositions

$Au_{0,50}[Cu(1-x), xNi]_{0,50}$ $\bullet$, $[Au(1-x), xNi]_{0,50}$ $\blacksquare$ et $Au_x Cu_x Ni_y$ $\circ$

alliages du type $[Au(1-x), xNi]_{0,50}Cu_{0,50}$ et les points $\emptyset$ les alliages du type $Au_xCu_xNi_y$. Nous avons porté sur ce diagramme la valeur du paramètre d'ordre S maximum que peut théoriquement atteindre l'alliage à l'aide du traitement thermique le plus favorable, en fonction de sa teneur en nickel.

On s'aperçoit que les points $\circ$ s'alignent sur une droite $S = 1$ et que les points $\bullet$ et $\emptyset$ s'alignent sur des droites d'équation $S = 1 - x$ avec $x = \frac{|M_\alpha - N_{Au}|}{M_\alpha}$.

Ces résultats montrent qu'au voisinage de la composition équiatomique binaire AuCu, les alliages ternaires or-cuivre-nickel se comportent, vis-à-vis de l'état d'occupation des deux types de sous réseaux, comme un alliage pseudo binaire de type AB où les atomes A seraient les atomes d'or et les atomes B indifféremment des atomes de cuivre ou de nickel.

Dans le cas où $N_A = N_B$ l'alliage peut avoir un état d'occupation des sites α par les atomes d'or aussi parfait que l'alliage de composition équiatomique AuCu. Dans le cas où $N_A \neq N_B$, l'état d'occupation des sites α du réseau par les atomes d'or, correspondant à l'état d'ordre maximum, est le même que celui que l'on peut atteindre dans un alliage binaire or-cuivre non stoechiométrique ayant la même teneur en or.

III) Etude des états d'équilibre des alliages ternaires de composition $Au_{0,50}[Cu(1-x), xNi]_{0,50}$ contenant plus de 3 at. % de nickel et ordonnés à grande distance

Grâce au fait que les phases α et I ont des symétries différentes, on peut étudier, dans les zones de mélange des phases du diagramme d'équilibre, la variation du paramètre d'ordre à longue distance de la phase ordonnée et la variation du rapport pondéral des phases soit à composition constante, soit à température constante, puisque certaines raies de diffraction des rayons X sont caractéristiques de l'une ou l'autre de ces phases et que leur intensité ne dépend que du rapport volumique des phases.

a - Variations du paramètre d'ordre S en fonction de la température (17)

La détermination de la variation du paramètre d'ordre S , en fonction de la température, a été effectuée sur des alliages contenant 3, 4 et 5 at. % de nickel. Les courbes $S = f(T)$ ont été tracées depuis 150°C jusqu'à la température où il n'y a plus de phase ordonnée. Les mesures ont été faites sur des échantillons recuits en atmosphère d'hydrogène puis trempés à l'eau. Une étude systématique de l'influence de la

vitesse de refroidissement V_R de l'échantillon sur le résultat de la mesure du degré d'ordre $\underline{S}$ de l'alliage à 5 at. % de nickel, mis en équilibre à la température de 387°C puis trempé à différentes vitesses de refroidissement, montre que la trempe à l'eau suffit pour conserver, à la température ordinaire et dans notre cas particulier de formes et de dimensions d'échantillons, l'état d'ordre atteint à la température d'équilibre (figure XIII)

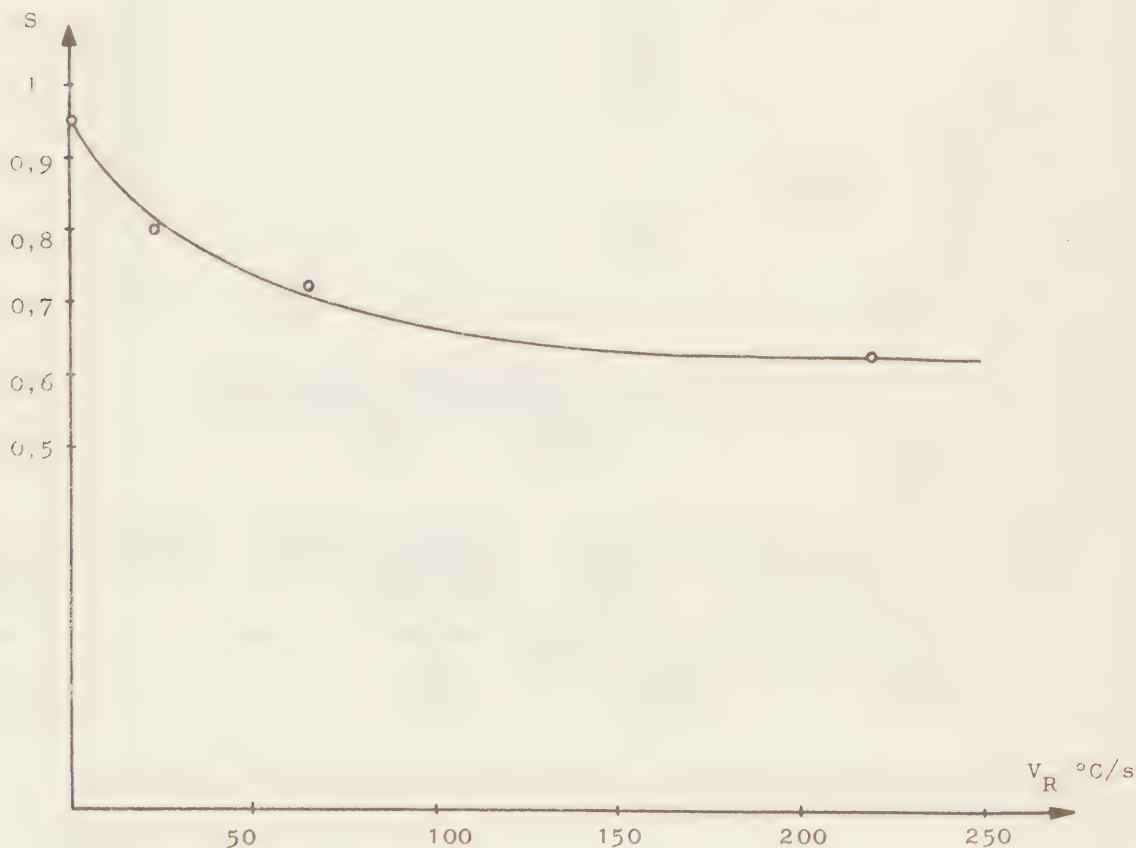


Figure XIII

Influence de la vitesse de refroidissement réalisée, au cours de la trempe des échantillons, sur la valeur du paramètre d'ordre à grande distance $\underline{S}$ de la phase ordonnée I.

Certaines de ces mesures * ont été vérifiées, à l'équilibre, par diffraction des rayons X à haute température. Les valeurs obtenues par l'un et l'autre de ces procédés sont consignées dans le tableau suivant :

Tableau 3

T°C	Echantillon à 5at.%Ni		Echantillon à 4 at.% Ni	
150			1	
200	0,98	0,98*		
250	0,96		0,92	0,93*
300	0,90	0,91*	0,90	
316				0,89*
325			0,88	
328	0,88			
350	0,85	0,85*	0,86	
360			0,83	0,84*
370	0,77		0,81	
375	0,74	0,75*		
379				0,79*
380	0,70			
382				0,76*
384	0,66		0,75	0,73*
385			0,66	
387	0,63			

Les valeurs affectées du signe * ont été obtenues par diffraction des rayons X à haute température.

Les courbes (figures XIV et XV) représentent, à l'équilibre, les variations de $\underline{S}$ en fonction de la température. On voit que le degré d'ordre, voisin de 1 à la température de 150°C, décroît lentement puis, plus rapidement, jusqu'à la température T_C . A cette température, les variations de $\underline{S}$ subissent une discontinuité¹ qui correspond au passage de la zone monophasée I à la zone biphasée $\alpha + I$.

b - Variations du paramètre $\underline{S}$ en fonction de la composition le long d'une isotherme du diagramme (17)

Des mesures de paramètre d'ordre à longue distance ont été faites le long de différentes isothermes pour cinq alliages contenant entre 3 et 10 at. % de nickel. Les traitements thermiques de ces alliages, trempe comprise, ont été effectués simultanément sur les cinq échantillons. Cette méthode permet d'être sûr qu'ils ont tous subi exactement le même traitement thermique. On peut ainsi tracer les courbes (figure XVI) représentant les variations de $\underline{S}$ en fonction de la teneur en nickel à température constante. Pour des températures auxquelles tous ces alliages

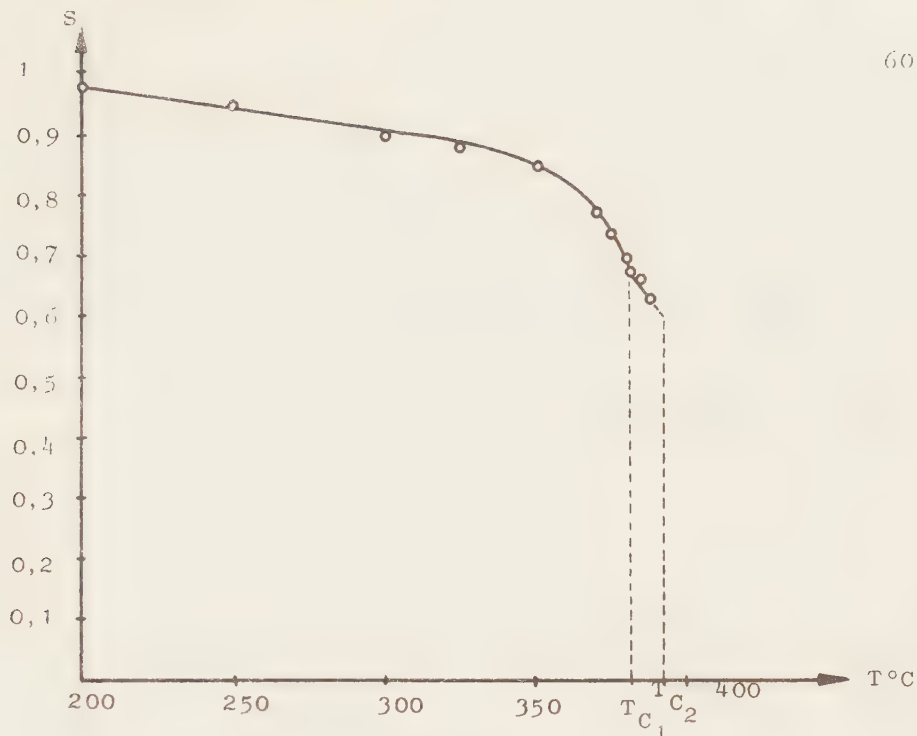


Figure XIV

Courbe de variations du paramètre d'ordre à grande distance S de la phase ordonnée I d'un alliage de composition $\text{Au}_{0,50}\text{Cu}_{0,45}\text{Ni}_{0,05}$ en fonction de la température d'équilibre.

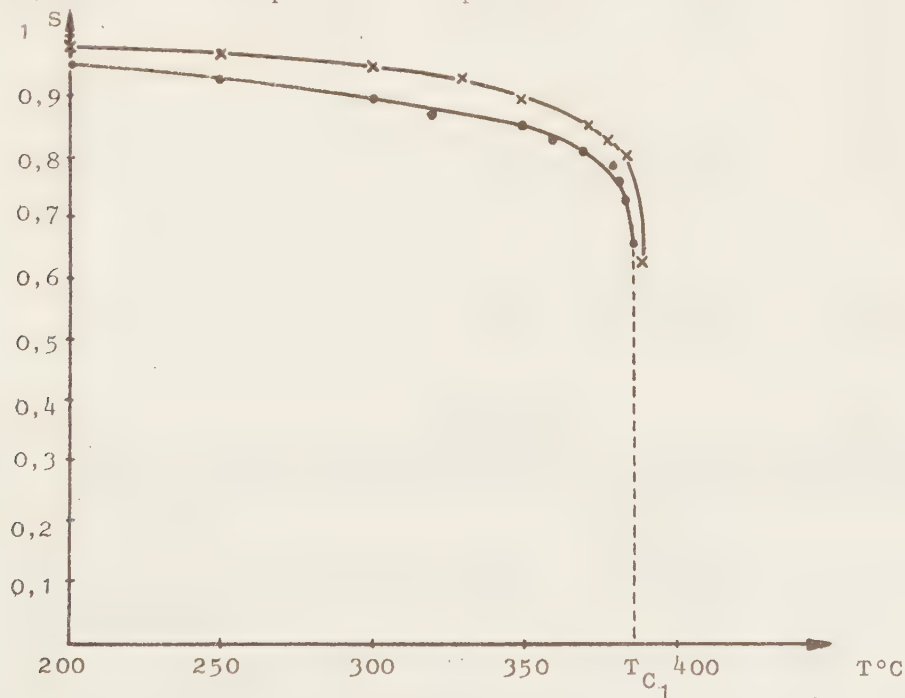


Figure XV

Courbes de variations, en fonction de la température, du paramètre d'ordre S de la phase ordonnée I des alliages de composition $\text{Au}_{0,50}[\text{Cu}(1-x), x\text{Ni}]_{0,50}$ contenant 3 et 4 at. % de nickel.

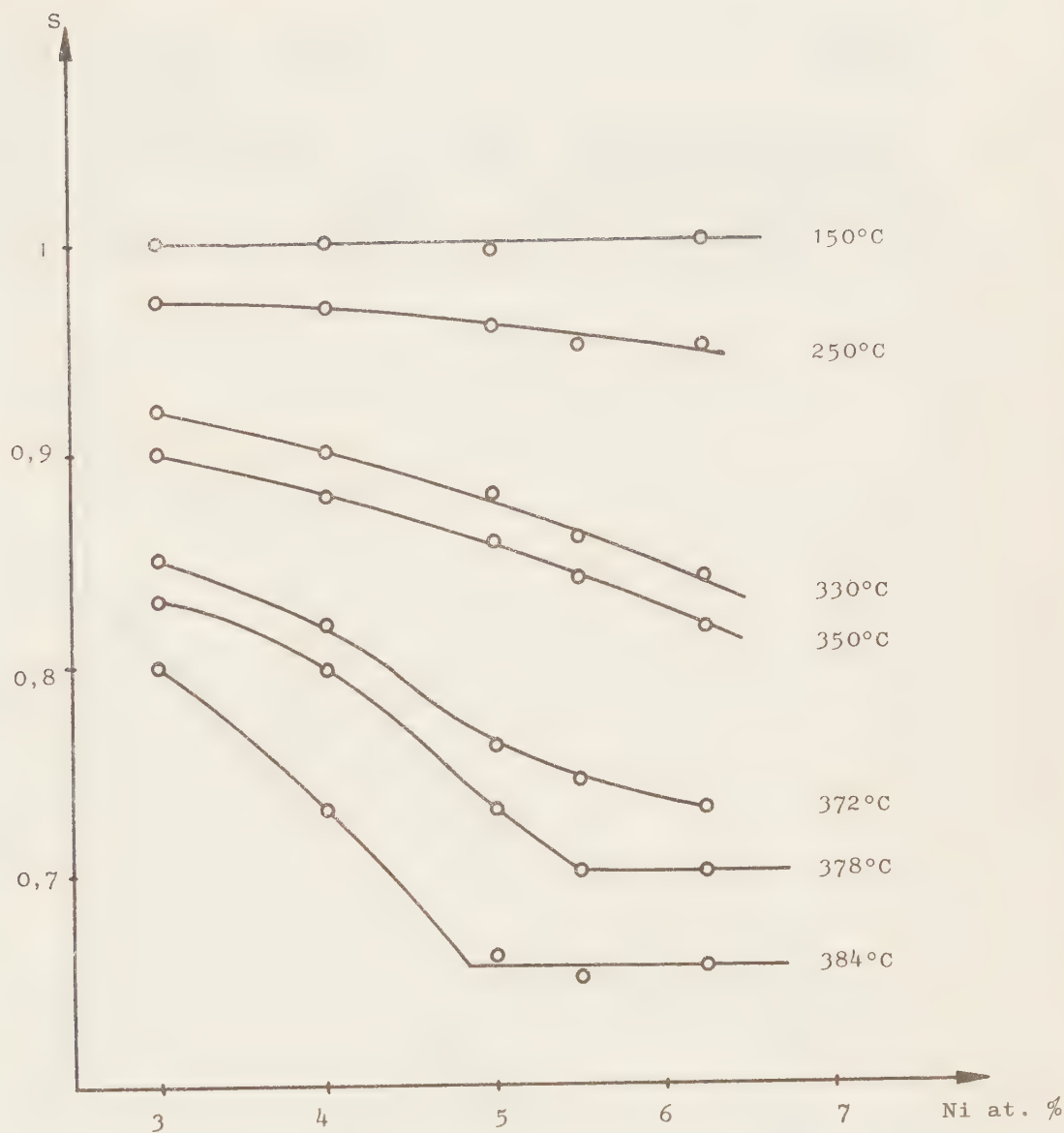


Figure XVI

Courbes de variations, à température constante, du paramètre d'ordre à grande distance S de la phase I d'alliage de composition $\text{Au}_{0,50} [\text{Cu}(1-x), x\text{Ni}]_{0,50}$ pour différentes valeurs de x .

sont en phase I, les points se placent sur des courbes dont la pente, négative, augmente en valeur absolue lorsque la température croît.

Tous les alliages qui ont été maintenus à une température à laquelle l'état d'équilibre est le mélange $\alpha + \text{I}$, donnent des points qui se placent sur un palier : le paramètre d'ordre $\underline{S}$ de la phase ordon-

née est constant le long de tout segment d'isotherme situé à l'intérieur d'un domaine de mélange.

Expérimentalement, nous avons pu montrer quantitativement que la valeur constante de S le long d'une isotherme de la zone $\alpha + I$, est égale à celle de la solution solide limite dont la composition est définie par le point O de l'isotherme considérée (figure XVII).

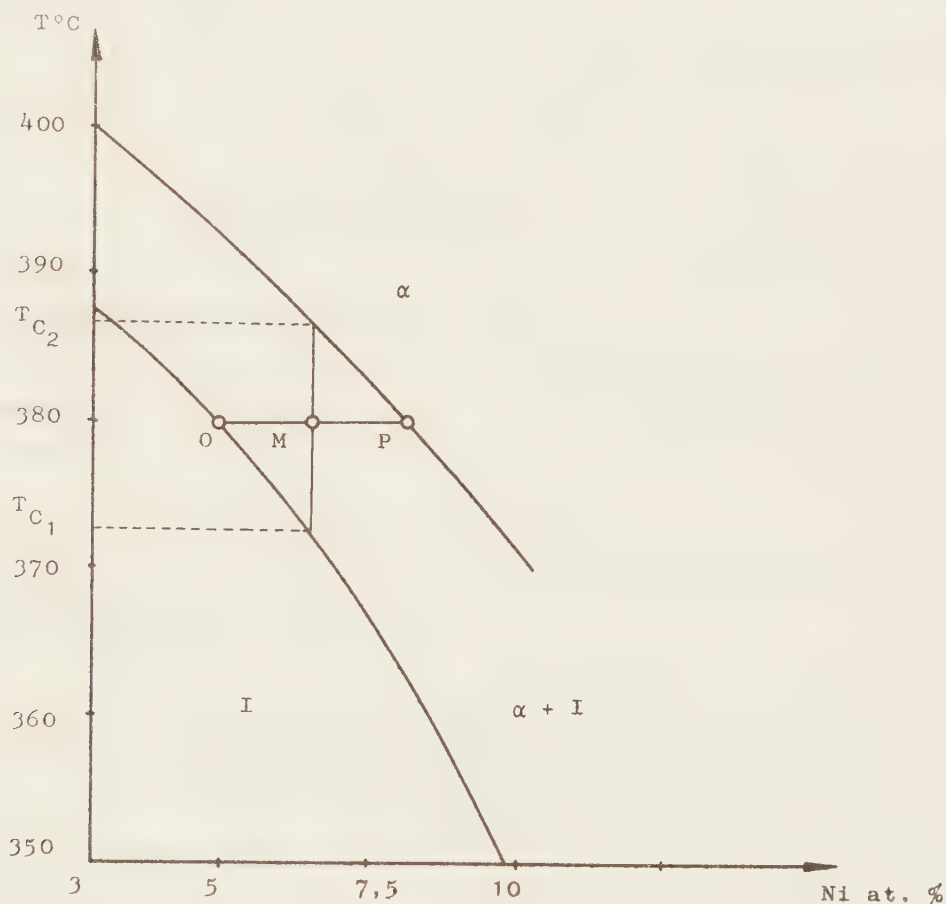


Figure XVII

Diagramme d'état d'alliages de composition
 $Au_{0,50} [Cu(1-x), xNi]_{0,50}$ contenant de 3 à
 10 at. % de nickel.

C'est ainsi que, pour l'alliage à 5 at. % de nickel, nous avons trouvé, à la température de $387^\circ C$, un degré d'ordre $S = 0,61$ alors qu'à cette même température, la solution solide limite qui, d'après le diagramme d'équilibre, renferme 3 at. Ni %, est caractérisée par un paramètre

d'ordre $S = 0,63$. Ces deux valeurs peuvent être considérées comme identiques aux erreurs d'expériences près.

c - Etude quantitative du domaine biphasé du diagramme d'équilibre (17)

Dans la zone biphasée du diagramme on peut déterminer, à chaque température, le rapport pondéral des deux phases à partir du rapport d'intensité de deux raies de diffraction des rayons X caractéristiques de ces phases.

L'intensité d'une de ces raies s'écrit en effet, dans le cas particulier de notre montage expérimental :

$$I = K \frac{1 + \cos^2 2\theta_m \cdot \cos^2 2\theta}{(1 + \cos^2 2\theta_m) \sin^2 \theta \cdot \cos \theta} \cdot F^2 \cdot n \cdot D \frac{1}{2\mu\rho} \cdot \frac{1}{V^2} C_v$$

où V est le volume de la maille élémentaire de la phase considérée et C_v sa concentration volumique dans l'alliage.

Si ρ est la densité de l'alliage, ρ_α et ρ_I respectivement les densités des phases α et I , la proportion pondérale de chaque phase, dans l'alliage, s'écrit :

$$C_I = C_{vI} \frac{\rho}{\rho_I} \quad C_\alpha = C_{v\alpha} \frac{\rho}{\rho_\alpha}$$

et le rapport pondéral $\frac{C_I}{C_\alpha}$ vaut, si les mesures sont faites sur les raies (200) de chaque phase :

$$\frac{C_I}{C_\alpha} \approx \frac{(I(200))_I}{(I(200))_\alpha} \frac{\left[\frac{1 + \cos^2 2\theta_m \cdot \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta} \cdot n \cdot F^2 \cdot D \right]_\alpha}{\left[\frac{1 + \cos^2 2\theta_m \cdot \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta} \cdot n \cdot F^2 \cdot D \right]_I}$$

Pour établir cette formule, nous avons considéré que les "masses moléculaires" et les coefficients massiques d'absorption des deux phases sont identiques. Cette approximation se justifie aisément si l'on considère le diagramme d'équilibre de l'alliage. On se rend compte en effet, que pour l'alliage à 5 at. % de nickel, les compositions chimiques des deux phases sont tout au plus différentes de 3 at. % de nickel remplacés par 3 at. % de cuivre. Par ailleurs, la proximité du cuivre et du nickel dans la classification périodique et leurs positions relatives par rapport au cobalt dont on utilise le rayonnement K_α , justifie également cette approximation. Les mesures d'intensité ont été faites sur des échantillons à

5 at. % de nickel trempés. La figure XVIII montre que les valeurs obtenues pour une certaine température de recuit sont pratiquement indépendantes de la vitesse de refroidissement de l'échantillon, jusqu'en dessous de $0,5^{\circ}\text{C/s}$, ce qui est la vitesse la plus faible que nous ayons utilisée.

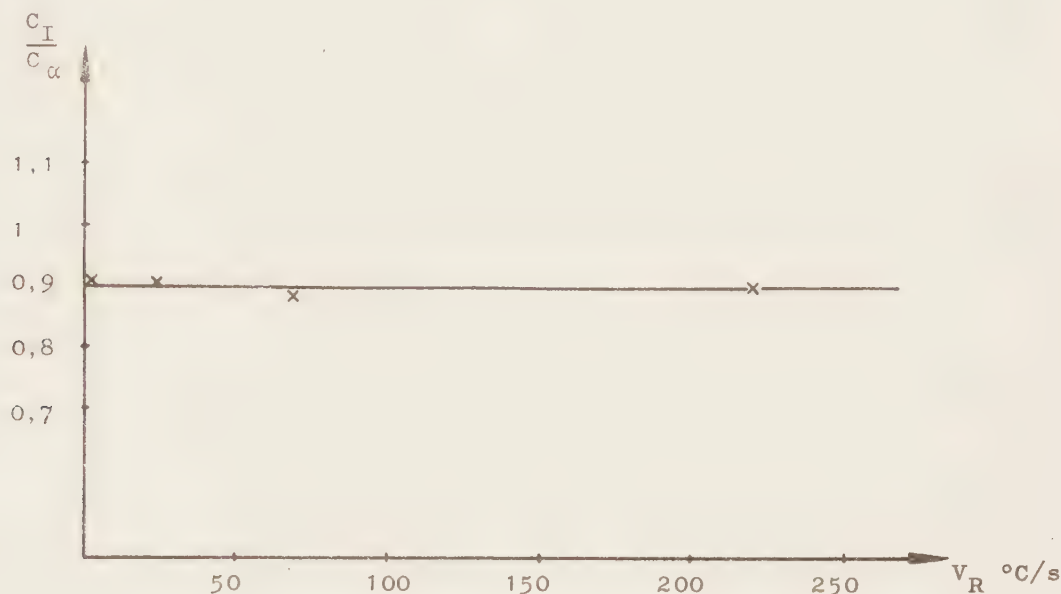


Figure XVIII

Influence de la vitesse de refroidissement réalisée au cours de la trempe d'échantillons préalablement mis en équilibre à la même température dans la zone biphasée $\alpha + \text{I}$ sur le rapport pondéral des phases $\text{C}_\text{I}/\text{C}_\alpha$.

Le tableau ci-dessous donne le rapport pondéral des phases I et α en équilibre à différentes températures T et montre qu'il obéit, aux erreurs d'expériences près, à la règle classique $\frac{\text{MP}}{\text{MO}} = \frac{\text{C}_\text{I}}{\text{C}_\alpha}$ (figure XVII)

Tableau 4

$T^{\circ}\text{C}$	384	385	386	387
$\frac{\text{MP}}{\text{MO}}$	3,10	1,91	1,12	0,85
$\frac{\text{C}_\text{I}}{\text{C}_\alpha}$	3,11	2,08	1,12	0,97

Cette vérification quantitative constitue une nouvelle preuve du caractère biphasé de la transformation.

Nous avons vérifié que les alliages du type $[(1-x)\text{Au}, x\text{Ni}]_{0,50}\text{Cu}_{0,50}$ et du type $\text{Au}_x\text{Cu}_x\text{Ni}_y$ ont, pour des compositions où la transformation ordre-désordre se fait par le mécanisme $\alpha \rightleftharpoons \text{I}$, un comportement qualitativement identique.

L'ensemble de ces résultats démontre que la transformation que subit un alliage au chauffage (ou au refroidissement) est une transformation complexe comprenant deux processus distincts :

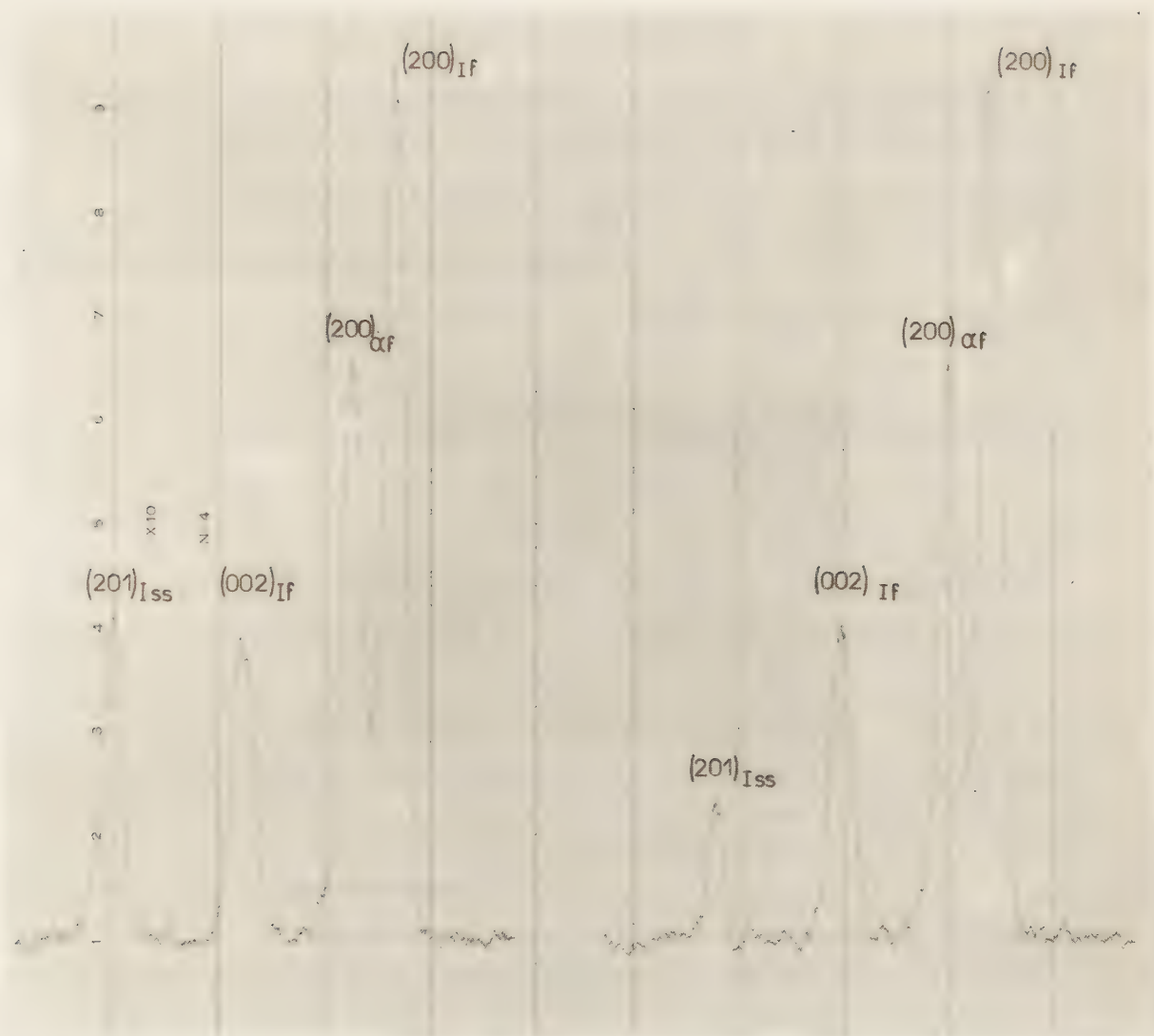
- une variation continue du paramètre d'ordre à longue distance en phase unique.
- une transformation avec changement de phase qui intervient lorsqu'un certain degré d'ordre limite a été atteint par la phase unique.

Les cinétiques de ces deux processus sont très différentes :

- le processus de réorganisation de l'occupation des différents sites du réseau de la phase ordonnée est rapide, tout au moins aux températures élevées du domaine de stabilité de cette phase. La structure stable à température élevée ne peut être retenue que par une trempe assez énergique, trempe à l'eau, par exemple, dans le cas de nos échantillons.
- le processus biphasé de la transformation est relativement lent et une vitesse de refroidissement assez faible, c'est-à-dire de l'ordre de $0,5^\circ\text{C/s}$, suffit pour l'interrompre complètement.

On peut illustrer cette conclusion en comparant deux clichés de diffraction d'alliages préalablement mis en équilibre à la même température dans la zone de mélange $\alpha + \text{I}$ et trempés dans des conditions très différentes (figure XIX).

- le premier échantillon a subi une trempe à l'eau ($v_R = 220^\circ\text{C/s}$) l'intensité des raies I_α et I_F permet d'apprécier le rapport C_I/C_α ; l'intensité des raies I_F et I_{ss} le paramètre d'ordre de la phase ordonnée.
- le deuxième échantillon, de même composition que le précédent, a été refroidi dans l'hydrogène à 25°C ($v_R \simeq 0,5^\circ\text{C/s}$). Son cliché de diffraction montre que le rapport C_I/C_α a été conservé, mais que l'ordre à longue distance de la



Trempé dans l'hydrogène

Trempé à l'eau

Figure XIX

Cliché Debye-Scherrer d'alliages contenant 5 at. % de nickel trempés depuis 385°C jusqu'à 25°C.

phase ordonnée est beaucoup plus élevé que dans le cas précédent, ce qui prouve qu'il a augmenté au cours de la trempe.

IV) Etude de la phase désordonnée α

a - Essai de détermination des paramètres d'ordre à courte distance à l'aide de la théorie développée au chapitre II et à l'appendice n° I

La méthode préconisée au chapitre II, qui consiste à calculer la courbe de variations de l'intensité diffusée I_D en fonction de l'angle de diffusion à partir de l'équation

$$I_D = C_A C_B (f_A - f_B)^2 \sum_i m_i \alpha_i \frac{\text{sinkr}_i}{\text{kr}_i} \quad (\text{II}, 2)$$

avec $i \leq 3$, ne permet pas de rendre parfaitement compte du profil expérimental des intensités diffusées. Si l'allure générale des courbes expérimentales et des courbes établies par le calcul à partir des valeurs que nous assignons aux paramètres α_i est sensiblement la même, on ne peut pas trouver des valeurs de ces paramètres satisfaisant aux conditions et aux inégalités écrites au chapitre II qui permettent de rendre compte d'une part de la dissymétrie du profil $I_D = f(\theta)$ autour de son maximum principal situé un peu au delà de l'angle de réflexion sélective de la première raie de surstructure et, d'autre part, d'un maximum d'intensité des rayons X diffusés assez faible, mais réel, à un angle θ élevé voisin de 45° . Le résultat le plus favorable est représenté sur la figure XX. La courbe calculée a été obtenue, à partir de points espacés de 6 en 6 minutes entre 0 et 50° , à la machine à calculer électronique du Centre de calcul automatique de Monsieur le Professeur Legras.

D'autre part, si l'équation (II,2) ci-dessus représentait complètement le phénomène physique, on pourrait obtenir les paramètres d'ordre α_i directement à partir de la courbe d'intensité diffusée par la méthode des moindres carrés dont nous avons donné les équations résolvantes au chapitre II. Or, les valeurs que l'on obtient dans ces conditions, n'ont pas de signification physique, car ni leur signe ni leur valeur absolue ne satisfont aux conditions (II,3) et la courbe des variations de I_D en fonction de l'angle θ calculée à partir de ces valeurs ne correspond pas à la courbe expérimentale. Nous pensons que le phénomène physique n'est pas complètement représenté par l'équation (II,2) qui a été obtenue en considérant que tous les atomes sont exactement aux noeuds du réseau. Cette

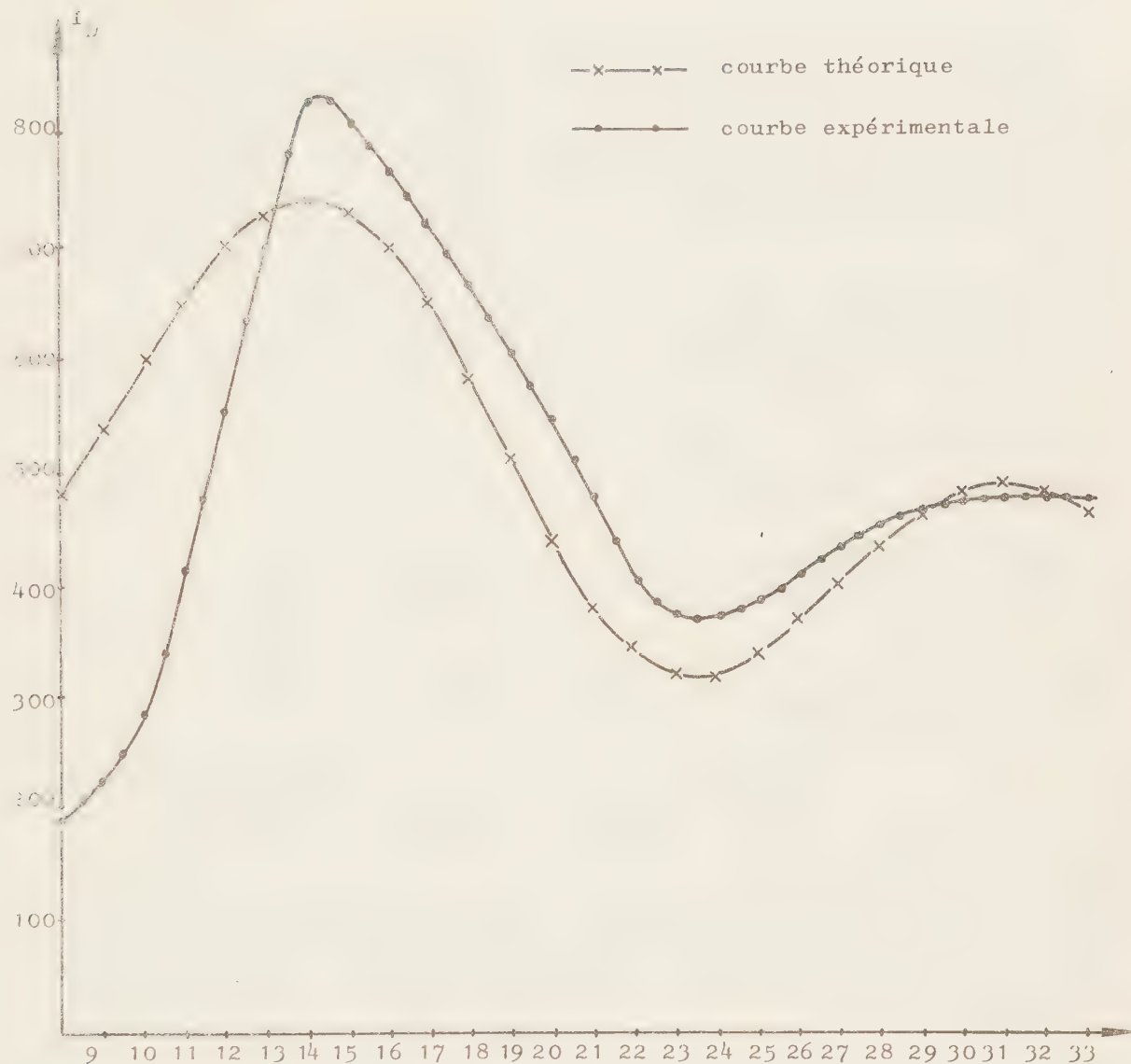


Figure XX

Courbes expérimentale et théorique des variations de l'intensité des rayons X diffusés entre 9° et $34^\circ\theta$ par une poudre de phase α . La courbe théorique a été calculée sans tenir compte de la différence de taille des atomes, suivant la formule (2, II).

hypothèse ne serait d'ailleurs acceptable que si tous les atomes étaient de tailles identiques.

b - Introduction d'un facteur de taille dans le calcul de l'intensité diffusée

Dans le cas particulier de la solution solide or-cuivre-nickel, on peut admettre que le cuivre et le nickel ont des dimensions atomiques

suffisamment voisines pour être confondues ; par contre, les atomes d'or sont certainement beaucoup plus gros. Reprenant une idée développée par Warren, Averbach et Roberts (18), nous avons considéré que les distances interatomiques entre les plus proches voisins et, dans une moindre mesure, entre les voisins plus éloignés, peut s'écarter de la valeur moyenne r_i affectée à chaque couche et que l'on peut calculer cet écart à partir des paramètres de la maille cristalline.

D'une manière générale, si xy est un couple d'atomes dont l'un se trouve à l'origine du réseau et l'autre dans la couche de rang i , comptée à partir de l'origine, leur distance r_{xy} peut se mettre sous la forme

$$r_{xy} = r_i(1 + \varepsilon_{xy}),$$
 r_i étant le rayon moyen de la couche i et ε_{xy} un nombre petit, positif ou négatif, suivant la nature du couple.

Dans ces conditions, l'intensité diffusée par une poudre de solution solide de substitution peut se mettre sous la forme (voir appendice n° II)

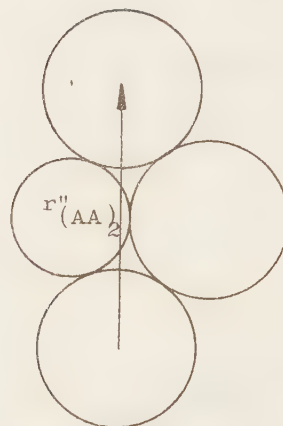
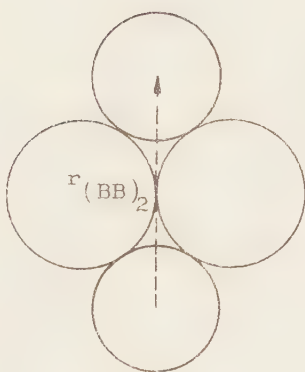
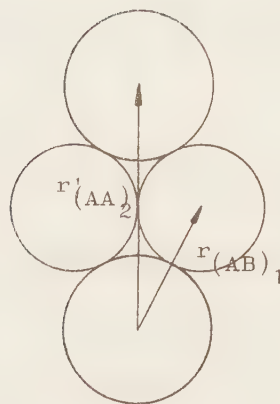
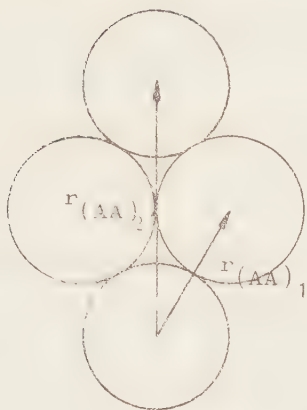
$$I'_D = C_A C_B (f_A - f_B)^2 \left[\sum_i m_i \alpha_i \frac{\sin kr_i}{kr_i} - \sum_i m_i \beta_i \left(\frac{\sin kr_i}{kr_i} - \cos kr_i \right) \right]$$

où α_i sont les paramètres d'ordre à courte distance et

$$\beta_i = \frac{f_A}{f_A - f_B} \varepsilon_{AA} \left(\frac{C_A}{C_B} + \alpha_i \right) + \frac{f_B}{f_B - f_A} \varepsilon_{BB} \left(\frac{C_B}{C_A} + \alpha_i \right) \quad (\text{III}, 1)$$

En pratique, cette équation n'est valable que pour les plus proches voisins, car il n'est pas possible d'admettre que, pour des voisins éloignés, on ait une seule valeur de ε_{AA} et ε_{BB} . En effet, dans ce dernier cas, les atomes se trouvant sur les couches intermédiaires $i - 1$, $i - 2$... etc interviennent comme on le voit sur la figure ci-après.

Ce schéma a été réalisé en considérant que la taille des atomes A et B diffère de 15 %. Dans ce cas particulier, $r_{(AA)_2}$ et $r'_{(AA)_2}$ diffèrent d'environ 5 %. Si la taille des atomes A et B ne diffère que de quelques pour cents, une approximation consistant à confondre $r_{(AA)_2}$, $r'_{(AA)_2}$, $r''_{(AA)_2}$ ne serait pas trop grossière. Dans ce cas, $r_{(AA)_2}$, $r_{(AB)_2}$, $r_{(BB)_2}$ sont aussi du même ordre et il est justifié de négliger les termes $\varepsilon_{(AA)_2}$, $\varepsilon_{(BB)_2}$ donc β_2 et à fortiori β_i pour $i > 2$, dans le calcul de I'_D .



Nous tenons compte ainsi de la différence de taille entre les atomes uniquement pour les plus proches voisins, si bien que l'intensité diffusée I'_D s'écrit :

$$I'_D = C_A C_B (f_A - f_B)^2 \left[\sum_{i=1}^{i=3} m_i \alpha_i \frac{\sin kr_i}{kr_i} - m_1 \beta_1 \left(\frac{\sin kr_1}{kr_1} - \cos kr_1 \right) \right] \quad (\text{III}, 2)$$

Il faut maintenant évaluer l'ordre de grandeur de ε_{AA} et ε_{BB} correspondant à la distance r_1 . La mesure du paramètre cristallin a nous permet de calculer $r_1 = 2,71 \text{ \AA}$. Dans l'hypothèse extrême, manifestement sans réalité physique, où les atomes d'or et de cuivre auraient, dans la solution solide, la même taille que dans les métaux purs, on peut évaluer des valeurs maximales de ε_{AA} et de ε_{BB} .

Puisque $r_{AA} = 2,89 \text{ \AA}$ et $r_{BB} = 2,57 \text{ \AA}$

$$\varepsilon_{AA_m} = 0,066 \quad \varepsilon_{BB_m} = -0,052$$

Les valeurs de ϵ_{AA} et de ϵ_{BB} sont comprises entre 0 et ces deux valeurs extrêmes. Dans le cas particulier qui nous intéresse et si on néglige la variation des rapports

$$\frac{f_A}{f_A - f_B} \quad \text{et} \quad \frac{f_B}{f_B - f_A}$$

avec l'angle, on montre que β_1 est positif et compris entre 0 et $0,133(1+\alpha_1)$.

c - Détermination expérimentale des paramètres d'ordre et du facteur de taille.

La formule (III,2) nous a permis de calculer les variations de l'intensité diffusée I_D en fonction de l'angle et la figure XXI présente la courbe expérimentale et la courbe calculée qui s'en rapproche le plus. Cette courbe correspond aux valeurs de α_1 et de β_1 suivantes :

$$I_D \quad \alpha_1 = -0,075 ; \quad \alpha_2 = 0,18 ; \quad \beta_1 = 0,02$$

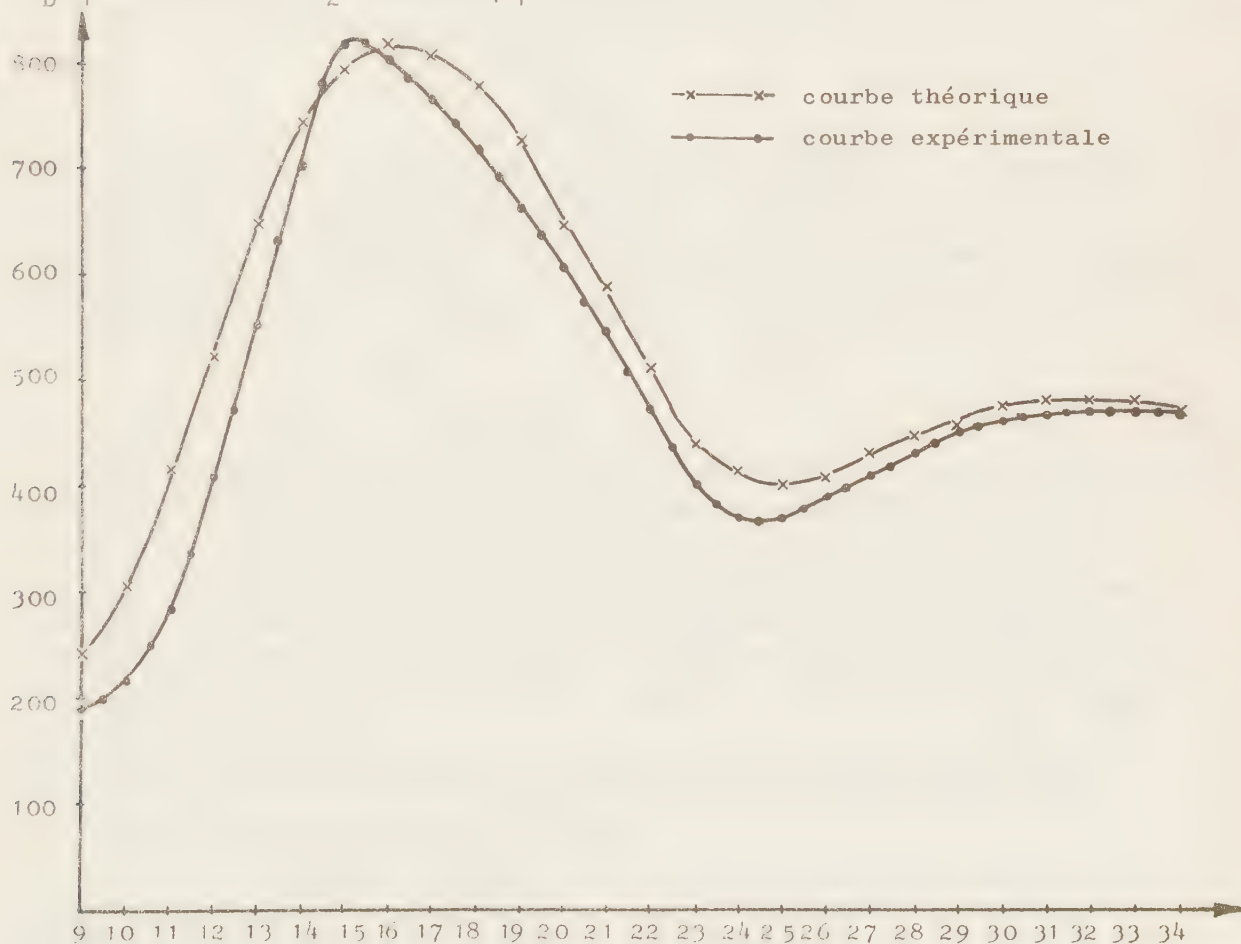


Figure XXI

Courbes expérimentale et théorique des intensités de rayons X diffusés entre 9 et 34° θ par une poudre de phase α ordonnée à courte distance. La courbe théorique a été calculée en tenant compte de la différence de taille des atomes suivant la formule (III,2).

Interprétons ces résultats. Le facteur de taille β_1 est lié à ϵ_{AA} , ϵ_{BB} et α_1 par l'équation (III, 1) que l'on peut écrire :

$$1,38 \epsilon_{AA} - 0,46 \epsilon_{BB} = 0,02$$

Comme ϵ_{BB} est négatif cette seule équation nous permet d'écrire l'inégalité

$$\epsilon_{AA} < \frac{0,02}{1,38}$$

ϵ_{AA} est donc réellement notablement plus faible que la valeur ϵ_{AA}^m déterminée dans l'hypothèse extrême où les atomes auraient la même taille dans la solution solide que dans les métaux purs. Pour atteindre séparément ϵ_{AA} et ϵ_{BB} , une relation supplémentaire entre ces deux coefficients est nécessaire. Nous l'introduisons en faisant l'hypothèse que les valeurs absolues de ϵ_{AA} et de ϵ_{BB} sont voisines, ce qui peut se mettre sous la forme :

$$\frac{|\epsilon_{AA}|}{|\epsilon_{BB}|} \sim 1$$

Cette hypothèse est assez vraisemblable puisque $\frac{|\epsilon_{AA}^m|}{|\epsilon_{BB}^m|} = 1,26$. En prenant cette valeur pour le rapport $\frac{|\epsilon_{AA}|}{|\epsilon_{BB}|}$ on admet simplement que le volume des atomes A diminue et le volume des atomes B augmente dans le même rapport lorsqu'on passe du métal pur à l'alliage. On trouve alors :

$$\epsilon_{AA} \simeq 0,011 \quad \text{et} \quad \epsilon_{BB} \simeq 0,009$$

ainsi $r_{AA} \simeq 2,74 \text{ \AA}$ et $r_{BB} \simeq 2,68_5 \text{ \AA}$

On vérifie ainsi à posteriori qu'on peut négliger les termes β_1 tels que $i \gg 2$. La valeur du paramètre $\alpha_1 = 0,075$ montre que la probabilité de trouver un atome B sur la première couche entourant l'atome A est égale à $p = 0,537$. On peut rapprocher cette valeur de celles qui correspondent à l'état totalement désordonné $p_d = 0,50$ et à l'état complètement ordonné à grande distance $p_o = 0,666$. On voit que l'excès d'atomes B est important puisqu'il représente environ 22 % de celui qui caractérise l'état totalement ordonné à grande distance.

c - Comparaison des résultats de l'étude radiocristallographique et de l'étude thermodynamique de J. Hertz

Il semble à priori possible de comparer l'accroissement ΔU de l'énergie interne de configuration lors du passage de l'alliage d'un état quelconque, ordonné à courte distance, caractérisé à la fois par la valeur du paramètre d'ordre à courte distance α_1 et par celle de l'énergie interne U , à un état désordonné parfait d'énergie interne U_D pour une

composition équiatomique AB: on a en effet :

$$\Delta U = U - U_D = - 3N \cdot \Delta E \cdot \alpha_1 \quad (1, II)$$

Pour un alliage ternaire, le calcul de l'énergie interne fait intervenir en réalité non plus trois types de liaisons, mais six, et un seul paramètre p n'est plus suffisant pour les dénombrer. Les mesures calorimétriques de J. Hertz montrent cependant qu'on obtient encore des résultats cohérents en considérant thermodynamiquement cet alliage comme un pseudo-binaire (19). Ces mesures effectuées sur des échantillons recuits et trempés dans les mêmes conditions que celles que nous avons nous même utilisées pour les mesures de diffusion des rayons X, montrent que l'accroissement d'énergie interne de ces alliages est de

$$\Delta U = 180 \text{ cal./atg.}$$

Cependant, il n'est pas possible de comparer d'une manière valable cette valeur à celle du paramètre α_1 . En effet, les mesures calorimétriques ont montré que ΔE est très différent dans l'état ordonné et dans l'état désordonné (7) (19). Nous verrons un peu plus loin qu'il n'est pas possible de choisir l'une ou l'autre de ces valeurs. Cette difficulté, due à la nature même de la transformation, et la précision limitée des mesures, rend illusoire la comparaison quantitative des résultats obtenus par ces méthodes complètement différentes.

Les résultats calorimétriques obtenus sur des alliages en équilibre thermodynamique montrent, cependant, que l'alliage $\text{Au}_{0,50}\text{Cu}_{0,50}\text{Ni}_{0,05}$ le plus ordonné à courte distance (en équilibre à 395°C) a son énergie interne augmentée, par rapport à celle de l'alliage totalement désordonné, de $\Delta U = 50 \text{ cal./atg.}$ Cette valeur est notablement plus faible que celle que l'on trouve sur échantillon trempé, $\Delta U = 180 \text{ cal./atg.}$ D'autre part, l'énergie interne de configuration de l'alliage varie jusque vers 430°C. On peut donc penser, qu'à cette température, l'alliage est totalement désordonné.

Par contre, les résultats obtenus sur échantillon trempé, outre qu'ils montrent que l'alliage est notablement plus ordonné à courte distance qu'à la température d'équilibre, nous permettent de constater que, quelle que soit la température de début de trempe comprise entre 393°C et 750°C, il présente le même état d'ordre à courte distance.

Le tableau 5 donne les valeurs du coefficient d'ordre à courte distance α_1 et de l'enthalpie de formation ΔH_F de l'alliage à partir des métaux purs, pour des alliages trempés depuis 400°C et 600°C. Ces résultats montrent qu'il y a le même état d'ordre à courte distance dans l'alliage trempé depuis 400°C et dans l'alliage trempé depuis 600°C.

Tableau 5

	Alliage trempé depuis 400°C	Alliage trempé depuis 600°C
α_1	- 0,075	- 0,075
ΔH_F	- 1251 cal/atg	- 1252 cal/atg (19) - 1279 "

On s'aperçoit que l'ordre à courte distance est important en comparant l'enthalpie de formation de ces alliages trempés $\Delta H_F \simeq - 1250$ cal/atg. à celle des alliages totalement ordonnés à grande distance $\Delta H_{Fo} \simeq - 1910$ cal/atg. et à celle des alliages totalement désordonnés $\Delta H_{Fd} = - 1080$ cal/atg. (19). On interprète ce résultat en considérant que l'état d'ordre à courte distance de l'alliage évolue très rapidement au cours de la trempe pour se stabiliser dans un état qui ne correspond à aucun véritable état d'équilibre. Nous pouvons alors justifier l'incertitude que nous avons envisagée sur la valeur de ΔE : en effet les résultats calorimétriques montrent que le facteur ΔE de l'expression (1, II) subit une discontinuité de l'ordre de 20 % lors du passage à la température critique, ce qui signifie que les liaisons atomiques ne sont pas identiques en phase ordonnée et en phase désordonnée. Dans l'état métastable résultant de la trempe et qui ne correspond ni à l'état ordonné à grande distance ni à l'état d'équilibre ordonné à courte distance, il est impossible de savoir avec certitude quelle est la valeur exacte de ΔE . Ainsi, l'énergie interne que nous calculerions en fonction de p_B , en admettant qu'il s'agit du terme ΔE correspondant à la phase désordonnée, peut se trouver entachée d'une erreur relative de 20 % environ.

e - Tentatives de conservation, à la température ordinaire, des états d'ordre partiel à courte distance réalisés, à l'équilibre, aux températures élevées.

Nous avons essayé d'augmenter la vitesse de refroidissement de l'échantillon au cours de la trempe en utilisant un procédé de refroidissement rapide des surfaces mis au point, au laboratoire, par G. Beck (20). Nous n'avons observé aucune différence sur la valeur des paramètres α_i .

Il semble donc que les vitesses de refroidissement utilisées, voisines de 400°C/s dans les conditions de dimensions de nos échantillons, ne sont absolument pas de l'ordre de grandeur de celles qui sont nécessaires pour conserver, à température ordinaire, l'état d'équilibre atteint à température élevée. Les mesures de paramètres d'ordre à courte distance correspondant à un véritable état d'équilibre de la solution solide ne peuvent donc se faire que par mesure de diffusion des rayons X aux températures élevées. Cette technique, en elle même délicate, nécessite, de plus, une évaluation très précise de la diffusion d'origine thermique.

Si l'on rapproche ces résultats de ceux que nous avons donnés au début de ce chapitre, on peut décrire la transformation que subissent ces alliages de la manière suivante :

- une transformation biphasée phase ordonnée $\longleftrightarrow$ phase désordonnée que l'on peut retenir facilement par trempe.

- une transformation monophasée de la phase ordonnée par variations du paramètre d'ordre à grande distance qui peut être bloquée par refroidissement jusqu'à la température ordinaire par une trempe assez énergétique.

($V_R \simeq 300^{\circ}\text{C/s}$ dans les conditions géométriques de nos échantillons).

- une transformation monophasée de la phase désordonnée par variation du degré d'ordre à courte distance que nous n'avons pas pu bloquer jusqu'à la température ambiante par les procédés de refroidissement les plus rapides dont nous disposons.

f - Mise en évidence, par diffusion des rayons X, de la phase désordonnée présente dans le mélange d'une phase ordonnée et d'une phase désordonnée (21)

Rappelons que le désordre de substitution d'une solution solide (phase α) provoque l'apparition, sur le fond continu d'un diagramme de poudre, d'une diffusion supplémentaire des rayons X, d'intensité I_D , dont la variation avec l'angle de diffusion θ est plus ou moins modulée. Cette modulation est en relation étroite avec la valeur des paramètres d'ordre à courte distance α_1 .

Cette diffusion supplémentaire, due à l'état de désordre, peut être mise en évidence en comparant l'intensité totale diffusée I_{diff} par le même alliage or-cuivre-nickel lorsqu'il est en structure ordonnée I et lorsqu'il est en structure complètement désordonnée α .

Nous avons trouvé pour un angle de diffusion voisin de 30° :

- en phase I $I_{\text{diff.}} = I_C + I_T \simeq 160$ unités électrons par atome.
- en phase α complètement désordonnée $I_{\text{diff.}} = I_C + I_T + I_D \simeq 620$ unités électrons par atome.

Dans le cas où l'alliage est complètement désordonné, l'intensité de la diffusion due au désordre représente donc environ les $3/4$ de l'intensité totale de diffusion. On peut donc espérer qu'une étude quantitative du fond continu de diffusion permettra de déceler la présence éventuelle d'une phase désordonnée à côté d'une phase ordonnée.

Cette méthode d'étude a été tout d'abord mise au point dans le cas d'un alliage ternaire pseudo-binaire $\text{Au}_{0,50}\text{Cu}_{0,46}\text{Ni}_{0,04}$ dont nous avons interrompu, par une trempe convenable, la transformation $I \rightleftharpoons \alpha$. Dans ce cas particulièrement favorable, on peut suivre l'évolution du rapport des phases C_α/C_I à la fois par la méthode classique de mesure du rapport des intensités I_α/I_I de deux raies fondamentales et par notre méthode de mesure de l'accroissement du fond continu. L'emploi de la méthode classique est possible parce que les phases α et I ont des symétries différentes.

La figure XXII montre l'évolution du profil du fond continu dans l'intervalle angulaire 9 et 21° depuis (a) l'alliage complètement ordonné (phase I seule) jusqu'à l'alliage (c) complètement désordonné (phase α seule). L'alliage (b), trempé depuis la zone biphasée $\alpha + I$ et contenant, d'après les mesures d'intensité des raies fondamentales, 55 % de phase ordonnée et 45 % de phase désordonnée, donne effectivement un profil de fond continu intermédiaire. Ces courbes permettent de se rendre compte que la sensibilité de la méthode est suffisante pour détecter la présence d'une phase α .

Nous avons appliqué ensuite cette méthode lorsque les phases α et I sont indiscernables à l'aide de leur cliché Debye-Scherrer parce que leurs mailles élémentaires sont de symétrie identique et possèdent des paramètres cristallins très voisins. Comme nous le verrons au chapitre suivant, on rencontre un exemple d'application de cette méthode dans les alliages binaires de composition stoechiométrique AuCu_3 et pour les alliages dérivés de cette composition par substitution partielle du nickel au cuivre.

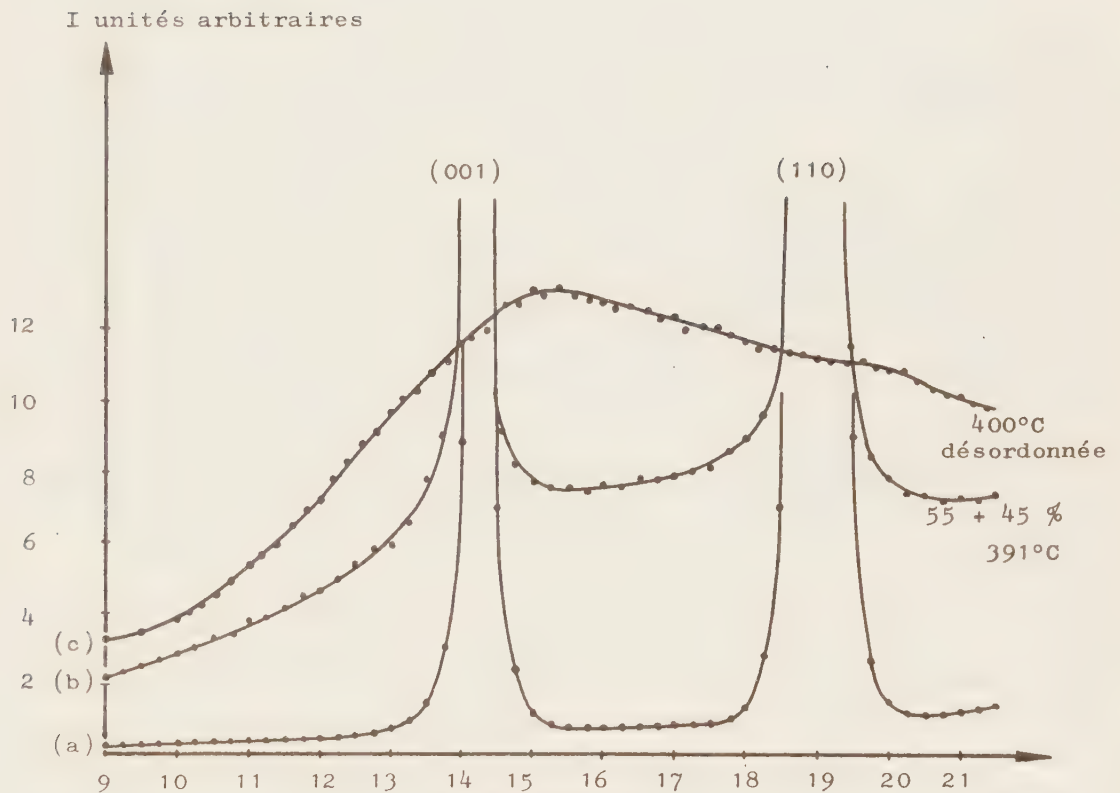


Figure XXII

Profil de l'intensité des rayons X diffusés entre 9 et 21° par une poudre d'alliage trempé :

- a - ordonné à grande distance - phase I seule
- b - contenant 55 % de phase I ordonnée à grande distance et 45% de phase α ordonnée à courte distance
- c - ordonné à courte distance - phase α seule.

L'observation de l'apparition ou de la disparition des raies de surstructure, montre qu'un alliage de composition $\text{Au}_{0,25}\text{Cu}_{0,70}\text{Ni}_{0,05}$ est désordonné (phase α cubique à faces centrées) au dessus de 401°C et ordonné (phase I cubique simple) aux basses températures. Une étude précise du fond continu effectuée sur des alliages trempés depuis des températures comprises entre 401 et 390°C montre que la transformation $\alpha \rightleftharpoons \text{I}$ se fait, à l'équilibre, par l'intermédiaire d'une zone biphasée $\alpha + \text{I}$ stable entre ces deux températures. Cette démonstration, faite dans le cas d'échantillons trempés, a été confirmée par une étude qualitative de la diffusion des rayons X, dans les conditions mêmes de l'équilibre, aux températures élevées, à l'aide du four Rigaku Denki (1). Nous avons constaté que l'intensité de fond continu mesurée autour de l'angle $\theta = 16$ et normalisée par comparaison à celle d'une raie fondamentale, vaut, en unités arbitraires, 5 à 380°C , 7 à 395°C et 9 à 409°C . Cette augmentation ne peut, en aucun cas, être attribuée à l'accroissement de la diffusion thermique entre 380 et 410°C . On remarque en outre que l'allure du profil du fond continu est modifié. Il présente une légère modulation aux températures élevées en accord avec la théorie précédente. Ces mesures confirment qualitativement l'ensemble des résultats précédemment obtenus.

C - Etude qualitative de la cinétique de la transformation $\alpha \rightleftharpoons \text{I}$

Cette étude a été faite sur deux échantillons contenant l'un 46 at. % de cuivre et 4 at. % de nickel, l'autre 45 at. % de cuivre et 5 at. % de nickel. La technique expérimentale utilisée est essentiellement la diffraction des rayons X, en chambre haute température, complétée par quelques essais sur échantillons trempés. Lorsque la transformation est lente, on enregistre, grâce à un mouvement de balayage alternatif du compteur, une partie du cliché de diffraction ce qui permet de suivre l'évolution de l'état structural de l'alliage à l'aide de plusieurs raies. Lorsque la transformation est rapide, nous la suivons en calant le compteur du goniomètre sur une raie caractéristique de la phase qui apparaît ou qui disparaît. Il faut ouvrir suffisamment la fente du compteur pour que la raie y pénètre toute entière. On enregistre ainsi la variation de l'intensité de cette raie en fonction du temps (figure XXIII).

Nous avons suivi, chaque fois que cela est possible, d'une part l'évolution du rapport pondéral des phases, d'autre part les variations du paramètre d'ordre de la phase ordonnée. Nous avons pu faire ainsi une étude cinétique des deux premiers processus décrits au paragraphe précédent.

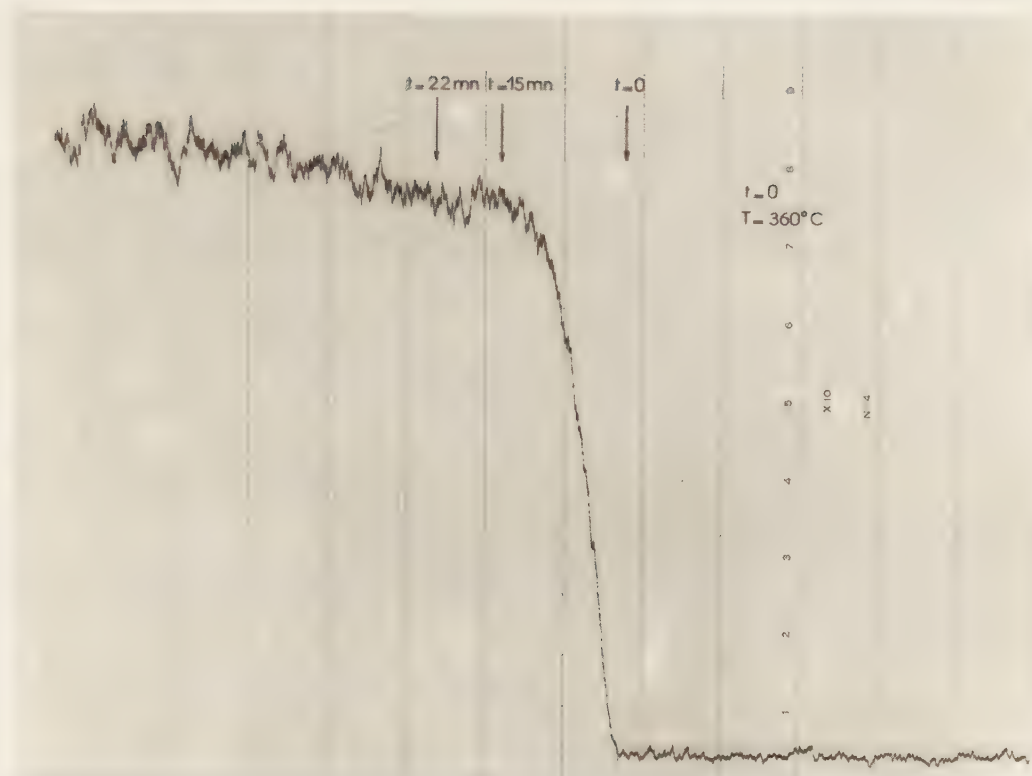


Figure XXIII

Variation de l'intensité d'une raie fondamentale de la phase ordonnée I au cours de la mise en ordre d'un alliage contenant 4 at. % de nickel.

L'étude des transformations par variation du degré d'ordre à courte distance était pratiquement inaccessible dans les conditions expérimentales où nous nous sommes placés.

I) Etude de la mise en désordre $I \rightarrow \alpha$.

L'échantillon est préalablement mis en équilibre en phase ordonnée I. On constate que toute élévation de la température aboutissant à une température finale inférieure à T_{CI} (figure XVII) provoque une diminution du paramètre d'ordre si rapide que sa loi de variations avec le temps suit de très près la loi de mise en température de l'échantillon. Par contre, si la température finale est supérieure à T_{CI} , la transformation monophasée est aussi rapide, mais la transformation avec changement de phase se fait à une vitesse nettement plus faible mais encore difficile à mesurer.

Quelle que soit la température initiale, nous n'avons jamais rencontré, au chauffage, de retard appréciable à la transformation. Elle débute toujours à l'instant précis où la température de début de transformation est atteinte.

II) Etude de la mise en ordre $\alpha \longrightarrow$ I.

a - Cinétique de la mise en ordre au cours de maintiens isothermes à des températures comprises entre les températures critiques et 350°C environ.

Si les recuits isothermes des deux nuances d'alliages étudiés se font à des températures comprises entre 300 et 370°C environ, l'étude cinétique de la transformation est rendue délicate par suite de sa rapidité. En particulier, dans un domaine de températures voisin de 340-350°C, l'alliage désordonné se met en ordre avec une vitesse si grande que la traversée de ce domaine, aussi bien en température croissante qu'en température décroissante, ne permet pas d'éviter le départ de la transformation et cela, quelle que soit la vitesse de chauffage ou de refroidissement que nous ayons pu réaliser soit dans la chambre de diffraction des rayons X aux températures élevées soit dans notre four de maintien et de trempe en atmosphère d'hydrogène (chapitre I).

Dans ces conditions, l'étude de la cinétique de transformation pour des recuits isothermes effectués à des températures comprises entre les températures critiques et 350°C environ a été faite uniquement par diffraction en chambre haute température de la manière suivante : l'échantillon, préalablement mis en équilibre à une température correspondant au domaine de stabilité de la phase désordonnée, est porté à la température de maintien isotherme choisie avec une loi de refroidissement aussi rapide que possible. La vitesse de refroidissement maximale que l'on peut atteindre est la vitesse de refroidissement naturelle de la chambre. En pratique, on peut obtenir un abaissement de température d'environ 50°, en quelques minutes, à la température de 400°C.

Les résultats expérimentaux peuvent se résumer de la manière suivante :

- Si le maintien isotherme est fait à une température un peu inférieure à la température critique T_{C_1} (figure XVII), la transformation débute après une période d'induction assez longue. Elle se poursuit ensuite à une vitesse relativement faible. Elle peut être suivie, soit par évolution d'une raie fondamentale, soit

par évolution d'une raie de surstructure de la phase ordonnée. On constate qu'elle est biphasée. Le paramètre d'ordre de la phase ordonnée évolue peu au cours de la transformation. Il a, dès le début, une valeur légèrement inférieure à celle qu'il atteindrait, à l'équilibre, pour la température de maintien isotherme. La période d'induction est d'autant plus longue que cette température de maintien est plus proche de la température de transition T_C . Les raies de diffraction de la phase naissante sont fines ce qui signifie¹ que ses domaines d'ordre cohérents grossissent très vite.

- Lorsque la température de l'isotherme s'approche de 350°C, la période d'induction diminue pour devenir pratiquement indécélable lorsque cette température est atteinte. Corrélativement, la transformation biphasée est très rapide puisqu'elle peut être complète au bout de 15 minutes environ. Cette rapidité favorise la mise en évidence de la transformation par analyse thermique différentielle.

b - Analyse radiocristallographique et thermique différentielle simultanées de la transformation $\alpha \rightleftharpoons I$ dans l'alliage contenant 4 at.% de nickel (22)

Cette étude a été faite dans la chambre de diffraction des rayons X à haute température.

On mesure, à l'aide d'un premier couple thermoélectrique, la température au coeur de l'échantillon, et à l'aide d'un second, une température de référence, prise en un point de l'enceinte du four situé au voisinage immédiat de l'échantillon mais sans contact thermique avec lui. En l'absence d'effet thermique dans l'échantillon, la différence de température entre les deux couples varie suivant une loi que nous avons représentée par la courbe $\Delta\theta_0$ des figures XXIV et XXV.

On enregistre simultanément la courbe de variations des intensités des rayons X diffractés par l'échantillon et sa courbe d'analyse thermique. Nous avons utilisé deux méthodes :

- 1) sur l'une des deux voies d'un enregistreur galvanométrique, nous enregistrons la loi $\theta_E = f_E(t)$ de variation de la température θ_E de l'échantillon en fonction du temps et sur l'autre voie la loi $\theta_R = f_R(t)$ de variation de la température de référence θ_R .

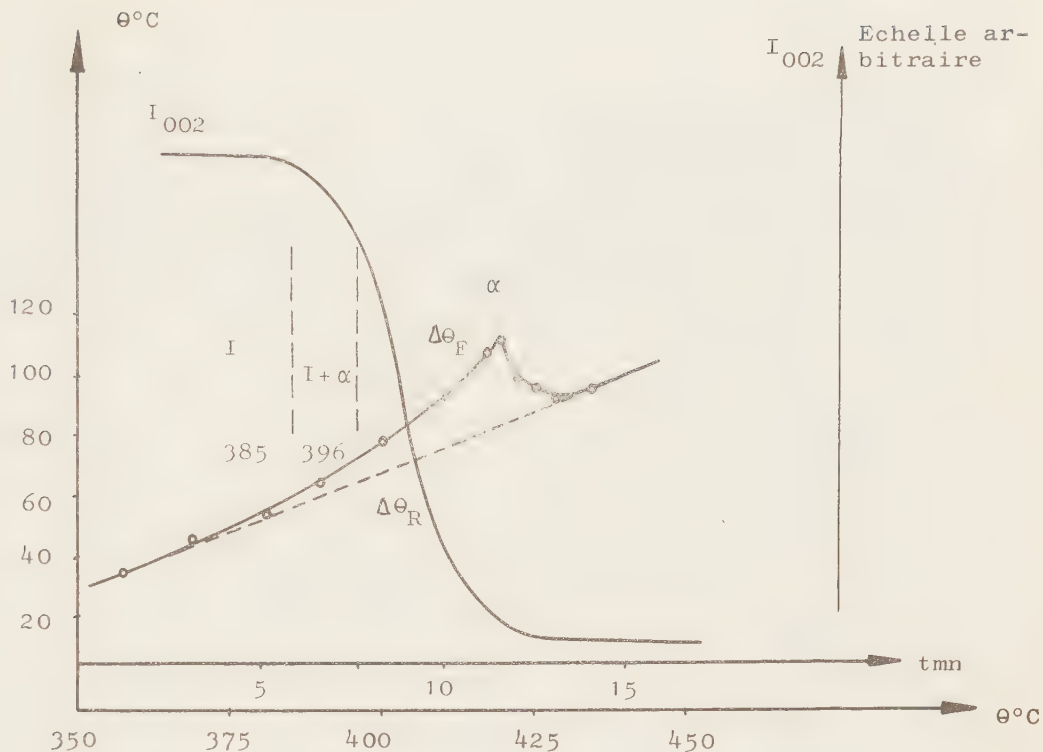


Figure XXIV

Courbe de variations de l'intensité de la raie (002) de la phase I et courbe d'analyse thermique différentielle simultanées au cours de la mise en désordre de l'alliage (transformation $I \rightarrow \alpha$). Les lignes pointillées repèrent les températures de transition à l'équilibre.

- 2) sur une voie, on enregistre directement $\Delta\theta = \theta_E - \theta_R = f(t)$ et sur l'autre $\theta_E = f_E(t)$ (figure XXVI).

Une exploitation simple de ces enregistrements permet de tracer point par point la courbe d'analyse thermique différentielle $\Delta\theta = \varphi(\theta)$. Les conditions nécessaires à la détection de l'effet thermique sont, d'une part que les échanges thermiques entre l'échantillon et l'enceinte du four soient lents, d'autre part que la transformation soit rapide. Une étude préalable nous a permis de choisir les lois de variations de la température satisfaisant à ces conditions.

Nous enregistrons l'intensité de la raie fondamentale (002) de la phase ordonnée I de l'alliage en fonction du temps et, par l'intermédiaire du temps, de la température, en bloquant le compteur sur la position de cette raie. On obtient ainsi l'enregistrement des courbes de

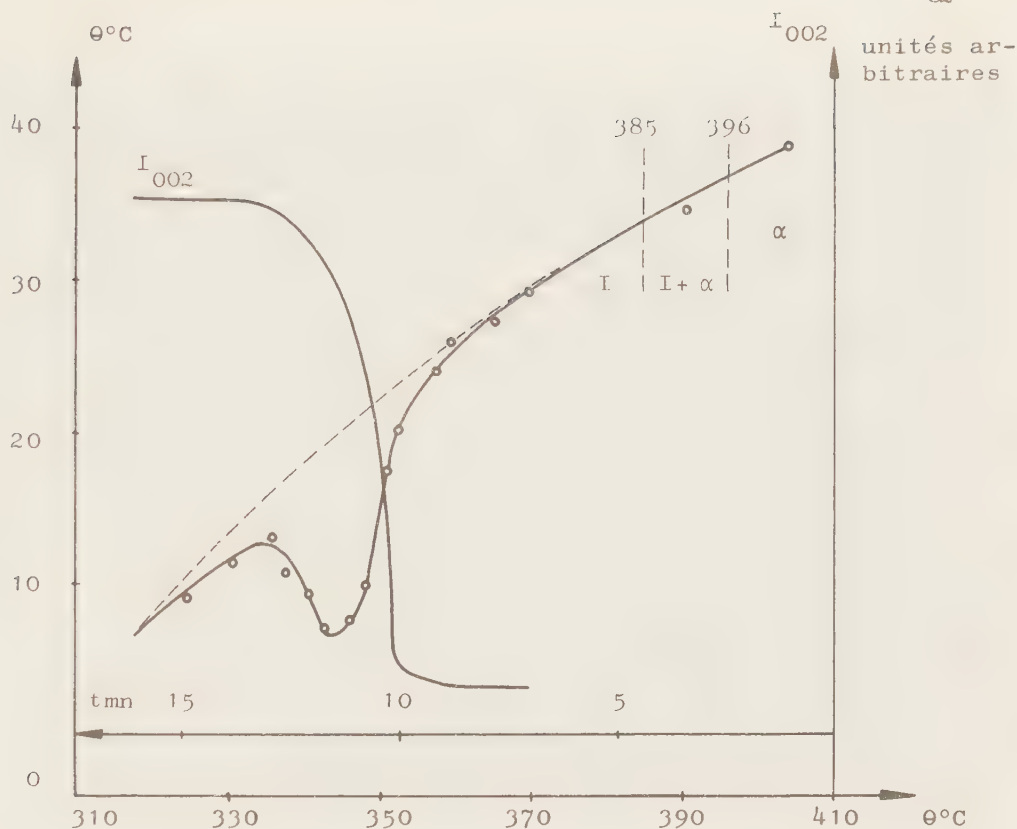


Figure XXV

Courbe de variations de l'intensité de la raie (002) de la phase I et courbe d'analyse thermique différentielle simultanées au cours de la mise en ordre de l'alliage (transformation $\alpha \longrightarrow I$). Les lignes pointillées repèrent les températures de transition à l'équilibre.

variations de I_{002} en fonction du temps (figures XXIV et XXV).

L'examen de la courbe d'analyse thermique et de la courbe de variations de I_{002} en fonction de la température montre qu'au chauffage (figure XXIV), il n'y a aucun retard cinétique à la formation de la phase désordonnée. Par contre, pour la même loi de variation de la température correspondant à une vitesse de refroidissement de $6^\circ\text{C}/\text{minute}$, la formation, au refroidissement, de la phase ordonnée, subit un retard de 25°C par rapport aux températures de transition fournies par le diagramme d'équilibre (figure XXV).

Il faut cependant noter, qu'au chauffage, le début de transformation apparaît, sur la courbe d'analyse thermique dès 360°C et

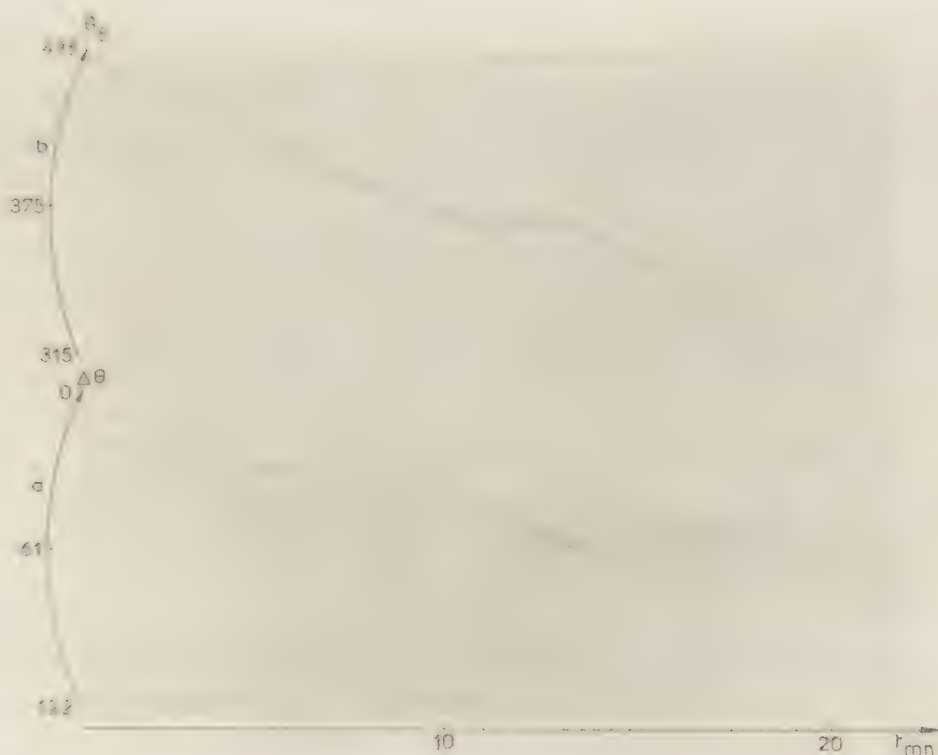


Figure XXVI

Enregistrements au nanographe des courbes d'analyse thermique. L'effet thermique de la transformation $\alpha \rightleftharpoons I$ est très net.

et seulement à 385°C sur la courbe de variation de I_{002} bien que, de façon générale, l'analyse thermique soit moins sensible que la diffraction des rayons X. Nous expliquons ce fait en remarquant que la courbe d'analyse thermique est sensible à la fois aux variations du degré d'ordre et à la transformation biphasée alors que l'intensité $I_{(002)}$ de la raie fondamentale (002) n'est sensible qu'au changement de phase.

Par contre, l'intensité de la raie de surstructure, sensible aux variations du degré d'ordre à grande distance S subit, dès 360°C, température à laquelle on détecte le début de l'effet thermique, une très importante diminution.

Le retard à la transformation, par rapport aux températures de transition que l'on observe au refroidissement, suggère que la mise en ordre se fait par un mécanisme de germination et croissance.

c - Etude cinétique de la transformation $\alpha \longrightarrow$ I à des températures de maintien isotherme inférieures à 350°C.

Lorsque la température de maintien isotherme est inférieure à 350°C, on ne peut plus utiliser la technique expérimentale décrite au paragraphe a parce que la transformation s'amorce toujours très rapidement dès que l'on franchit cette température. Pour tourner cette difficulté, nous partons d'un échantillon préalablement trempé à l'état désordonné et nous le chauffons aussi rapidement que possible à la température de maintien isotherme.

Aux températures inférieures ou voisines de 300°C, on distingue nettement les cinétiques des deux processus élémentaires constituant la mise en ordre à longue distance.

A 300°C, par exemple, la transformation de phase avec changement de symétrie du réseau cristallin est complète au bout de trente minutes environ. Ce fait est révélé par la disparition complète des raies de diffraction de la phase désordonnée α et par la stabilisation tant en intensité qu'en finesse des raies fondamentales de la phase I. Par contre, au bout de 30 minutes, les raies de surstructure qui caractérisent l'état d'ordre de la nouvelle phase ordonnée sont larges et ont une intensité relativement faible ce qui peut s'interpréter en disant que les domaines ordonnés cohérents sont petits et que le paramètre d'ordre à longue distance $\underline{S}$ est relativement faible. Au cours du maintien isotherme, les raies de surstructure croissent en intensité et s'affinent ce qui correspond à la fois à un accroissement du paramètre d'ordre à longue distance et à une croissance des domaines ordonnés cohérents. On atteint un état d'équilibre caractérisé par la stabilisation complète du diagramme de diffraction au bout d'une dizaine d'heures.

Aux températures inférieures, voisines de 200°C, le processus de transformation de phase est beaucoup plus lent ce qui facilite son étude expérimentale. Des expériences ont été faites à 245°C, 216°C et 180°C. Quelle que soit la température du maintien isotherme, le mécanisme de la transformation est toujours biphasé et on peut le décrire qualitativement comme précédemment. En particulier, nous n'avons pas trouvé, à ces basses températures, un mécanisme de mise en ordre monophasé analogue à celui qui a été décrit indépendamment par A. Pianelli (9) et Borelius (23) sur l'alliage binaire de composition équiatomique AuCu.

On constate que la phase ordonnée qui apparaît a un diagramme de diffraction à raies larges. Si le maintien isotherme est fait à 180°C,

par exemple, les raies de la phase I croissent et s'affinent simultanément alors que les raies de la phase désordonnée α , qui disparaît, s'affaiblissent et s'élargissent. Après un maintien de 240 heures à cette température, il reste environ 50 % d'une phase désordonnée dont les raies Debye-Scherrer sont très larges ce qui prouve qu'elle se trouve sous un état très dispersé. Par contre, les raies Debye-Scherrer de la phase I sont beaucoup plus fines sans que leur finesse soit comparable à celle des raies de diffraction d'une phase I obtenue à une température plus élevée, vers 350°C par exemple. Le paramètre d'ordre de la phase ordonnée est voisin de 0,9 : chaque domaine d'ordre est, malgré ses dimensions relativement réduites, bien ordonné à grande distance. Il semble que l'état structural biphasé obtenu au bout de 240 heures à 180°C n'évolue plus de façon sensible. On peut penser que l'état de dispersion de la phase α dans une matrice de phase I soit la cause du blocage de l'évolution de la structure de l'alliage. L'ensemble de ces résultats peut être résumé à l'aide de diagrammes (figure XXVII) montrant la variation du rapport C_I/C_α et du paramètre d'ordre S en fonction du temps à différentes températures de maintien. Ces diagrammes ont été établis de manière semi-quantitative seulement. Le caractère qualitatif de cette étude est dû aux difficultés expérimentales que nous avons rencontrées :

- lorsque les maintiens isothermes sont effectués au dessus de 350°C, l'incertitude provient du fait que la durée de mise en température peut, dans certains cas, être du même ordre de grandeur que la durée totale de mise en ordre : toute évolution de l'alliage au cours de cette période de mise en température empêche l'étude complète de la transformation en condition isotherme.
- lorsque la température de maintien est inférieure à 350°C, l'incertitude provient du fait que l'échantillon est, à l'origine, trempé en phase désordonnée. Les mesures de coefficients d'ordre à courte distance faites sur de tels échantillons ont montré que l'état désordonné trempé ne correspond à aucun véritable état d'équilibre de la phase désordonnée : l'alliage désordonné trempé présente un état d'ordre à courte distance bien plus élevé que s'il était en équilibre à haute température. Cet état d'ordre à courte distance, très marqué dans l'alliage trempé, n'est certainement pas sans influence sur sa cinétique de mise en ordre à grande distance.

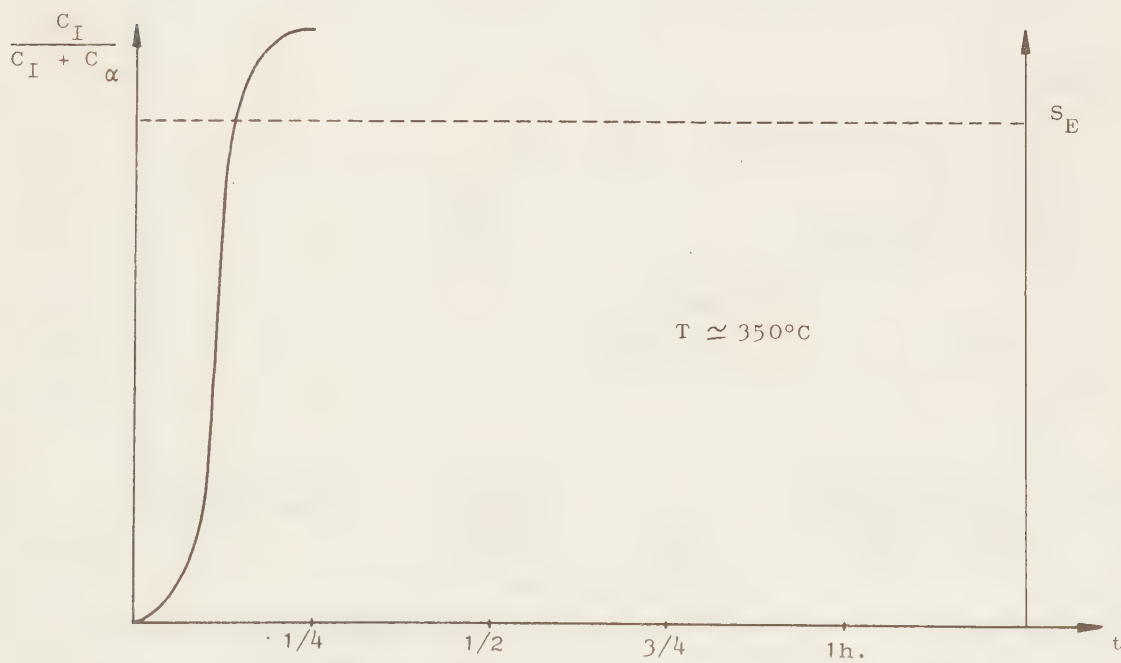
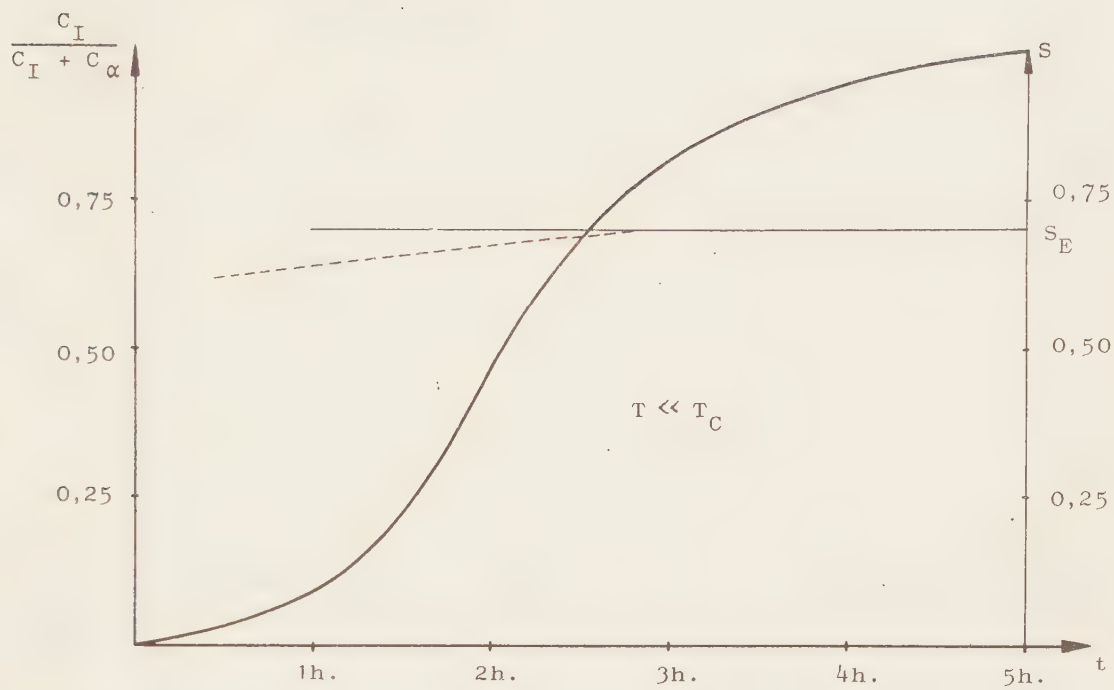


Figure XXVII (a)

(Légende page 87)

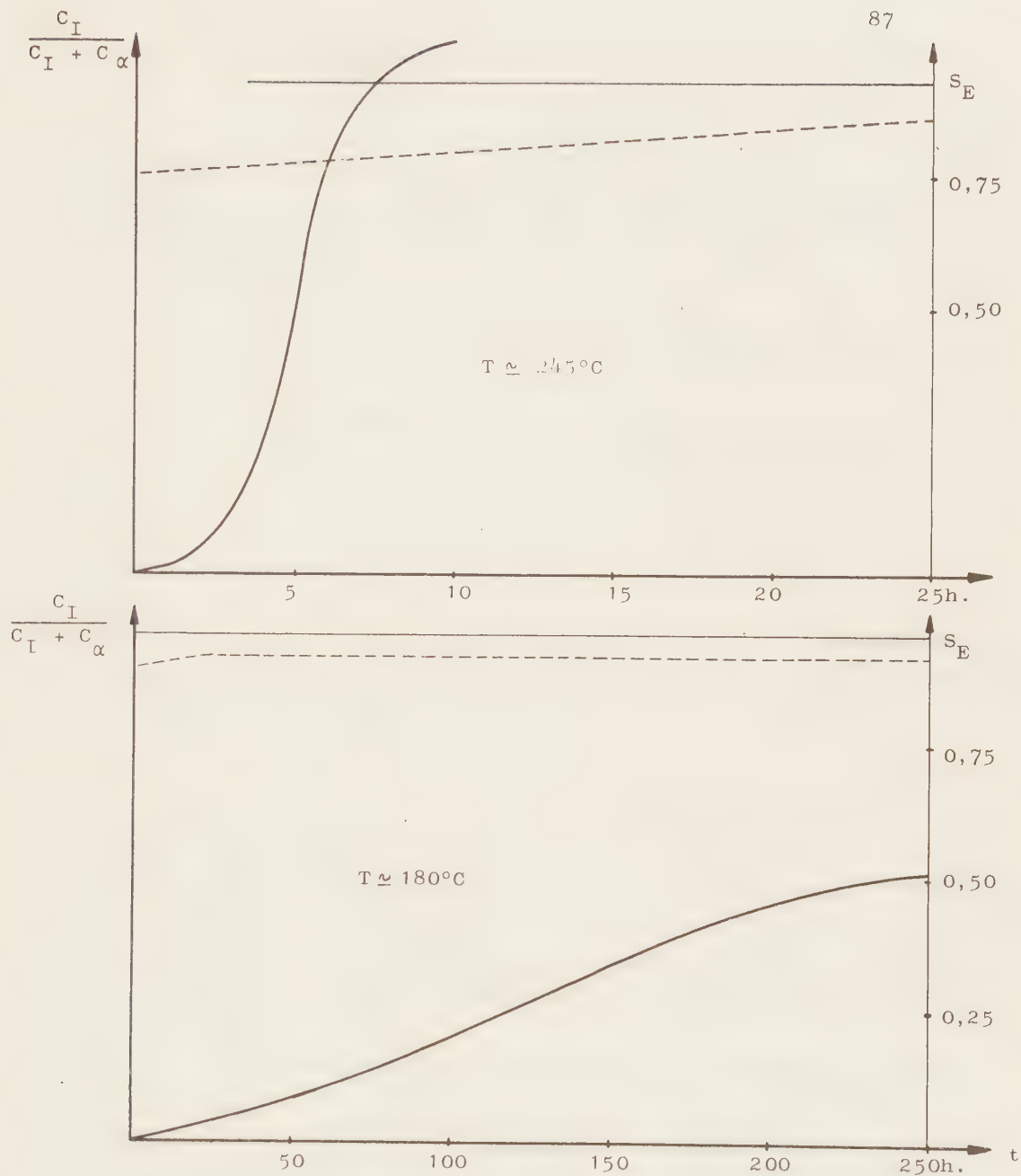


Figure XXVII (b)

Légende de la figure XXVII (a) et (b)

Diagrammes semi-quantitatifs permettant de suivre, en fonction du temps, l'évolution du paramètre d'ordre à longue distance $\underline{S}$ et celle du rapport pondéral des phases C_I/C_α au cours de la transformation de mise en ordre réalisée à diverses températures de maintien isotherme.

en traits continus C_I/C_{I+C_α}
 en traits discontinus $\underline{S}$

III) Interprétation de l'ensemble des résultats expérimentaux.

L'ensemble de ces résultats et notamment la dissymétrie des cinétiques de mise en ordre et de mise en désordre que l'on met particulièrement bien en évidence par analyse radiocristallographique et analyse thermique différentielle simultanées, s'interprètent en considérant que la mise en ordre s'effectue par un mécanisme de germination et croissance. Suivant la température de mise en ordre, la vitesse de germination ou la vitesse de croissance des germes imposent la cinétique de la transformation :

- aux températures élevées (légèrement inférieures à T_{C1}) la germination est lente et la croissance relativement rapide. La transformation globale est relativement lente. Les domaines ordonnés cohérents de la phase I qui apparaît sont étendus. Cette phase ordonnée a un degré d'ordre voisin du degré d'ordre d'équilibre à la même température et ses raies de diffraction sont fines.

- aux températures voisines de 350°C , la germination et la croissance sont toutes deux rapides. La transformation globale est rapide. La phase I qui apparaît est très ordonnée et a des raies de diffraction très fines.

- aux températures nettement inférieures à 350°C , la croissance devient de plus en plus lente et impose finalement sa vitesse à l'ensemble de la transformation. On observe ce phénomène de façon particulièrement nette vers 200°C pour un alliage contenant 4 at. % de nickel. La phase ordonnée apparaît lentement. Elle est constituée par de nombreux domaines de faible taille dûs à une germination importante. Ces domaines coalescent lentement alors qu'au contraire la phase désordonnée est de plus en plus dispersée.

Il semble que l'accroissement du paramètre d'ordre à grande distance que l'on observe au cours des trempes effectuées avec des vitesses de refroidissement trop faibles, s'explique par un processus de migration des atomes à courte distance qui conduit à une occupation plus ordonnée des sites de chaque domaine ordonné cohérent plutôt que par un processus de croissance des domaines cohérents par coalescence qui exigerait, au contraire, une diffusion à grande distance. La comparaison des clichés de diffraction de la figure XIX où l'on constate une augmentation, au cours d'une trempe insuffisante, du paramètre d'ordre de la phase ordonnée, sans variation de la quantité de phase ordonnée, justifie

cette interprétation.

Les cinétiques de mise en ordre et de mise en désordre sont très dissymétriques. La mise en désordre qui s'obtient par simple effet d'agitation thermique se fait toujours à une vitesse très grande, alors que la mise en ordre qui se fait par un mécanisme de germination et croissance, peut être lente ou très rapide suivant la température du recuit isotherme.

CHAPITRE IV

ETUDE DE LA TRANSFORMATION ORDRE DESORDRE DE L'ALLIAGE DE COMPOSITIONSTOECHIOMETRIQUE AuCu_3

L'alliage de composition stoechiométrique AuCu_3 a fait l'objet de nombreux travaux et, pendant de nombreuses années, la plus grande partie des connaissances sur les transformations ordre-désordre reposait sur des études faites sur cet alliage. Cet alliage a fait très récemment l'objet d'une mise au point d'ensemble par le Professeur B.E. Warren dans le cadre de "The 1965 Institute of Metals Lecture". Ce mémoire rassemble presque exclusivement les résultats de travaux américains (28).

Dans l'état solide, cet alliage présente deux états d'équilibre :

- aux températures inférieures à 388°C , il est ordonné avec une maille élémentaire cubique simple (groupe spatial $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$). Cette phase ordonnée est appelée phase I.
- aux températures supérieures à 388°C , il est désordonné cubique à faces centrées (phase α).

Au chapitre II, nous avons défini le paramètre d'ordre à longue distance $\underline{S}$ qui rend compte de l'état d'occupation des 4 sous-réseaux cubiques par les atomes d'or et les atomes de cuivre. La mesure de ce paramètre d'ordre par diffraction des rayons X peut se faire sur échantillons trempés à condition que la vitesse de refroidissement au cours de la trempe soit suffisante. Ce résultat est mis en évidence de la manière suivante : à partir de chaque température de mise en équilibre de l'alliage, on effectue des trempes, dans des conditions différentes, en utilisant des liquides de trempe à pouvoirs de refroidissement différents. Chaque trempe peut être caractérisée par la vitesse moyenne de refroidissement entre 380 et 250°C de notre échantillon de formes géométriques parfaitement définies. Cette vitesse moyenne a été mesurée à partir d'enregistrements à l'oscillographe cathodique, par la méthode décrite au chapitre I.

Tableau 6

T°C	Echantillon trempé dans H ₂ à 25°C	Echantillon trempé dans vaseline	Echantillon trempé dans eau à 95°C	Echantillon trempé dans eau à 25°C	Echantillon à l'équilibre
250				0,98	
300	0,98	0,95	0,91	0,90	0,90
325	0,97		(0,80	0,86	
350	0,93	0,85	(0,81	0,77	0,80
			(0,79		
370	0,88			0,70	0,70
375			0,73	0,67	0,66
380	0,84	0,78		0,64	
382			0,70	0,62	
384		0,76		0,61	0,60
386			0,67	0,50	
387	0,81		0,63	0,40	

Les maintiens isothermes avant trempe et les trempes ont été effectués, en atmosphère d'hydrogène, dans le four représenté sur la figure I (chapitre I).

Nous nous limitons à 250°C du côté des basses températures parce que c'est la température à partir de laquelle les alliages semblent ne plus évoluer au cours du refroidissement même lorsqu'il se fait à une vitesse relativement faible.

Nous avons obtenu ainsi les vitesses moyennes de refroidissement suivantes :

trempe dans l'eau à 25°C	$V_R = 220^\circ\text{C/s.}$
trempe dans l'eau à 95°C	$V_R = 66^\circ\text{C/s.}$
trempe dans l'huile à 25°C	$V_R = 23^\circ\text{C/s.}$
trempe dans l'hydrogène calme à 25°C	$V_R = 0,5^\circ\text{C/s.}$

Les courbes de la figure XXVIII et le tableau ci-dessus représentent, pour les différentes vitesses de refroidissement utilisées, les variations du degré d'ordre $\underline{S}$ en fonction de la température de mise en équilibre. On voit que l'état d'ordre établi à haute température n'est que très partiellement conservé par trempe jusqu'à la température ordinaire tant que

la vitesse de refroidissement est insuffisante.

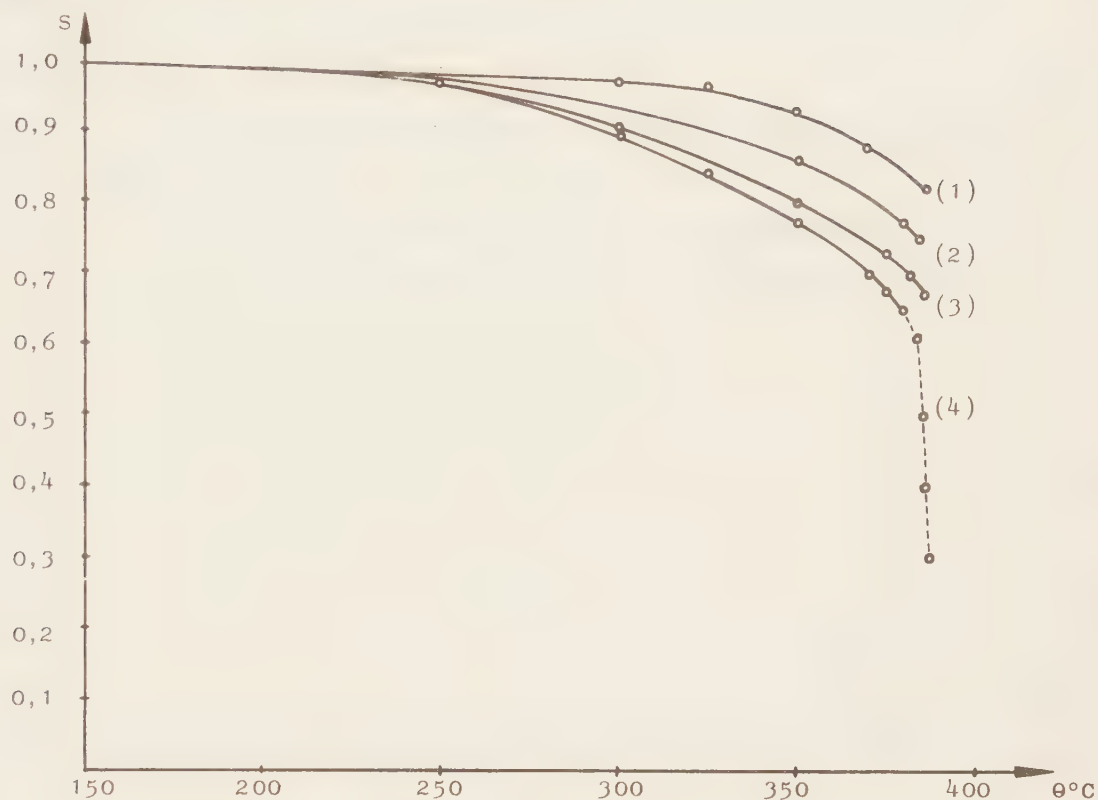


Figure XXVIII

Courbes de variations, en fonction de la température, du degré d'ordre $\underline{S}$ de AuCu_3 , mesuré sur un échantillon trempé à différentes vitesses de refroidissement.

- (1) refroidissement en ampoule de pyrex $V_R \simeq 0,5^\circ\text{C/s}$
ou refroidissement dans l'hydrogène à 25°C $V_R \simeq 1^\circ\text{C/s}$.
- (2) trempe dans l'huile de vaseline $V_R = 23^\circ\text{C/s}$
- (3) trempe dans l'eau maintenue à 95°C $V_R = 66^\circ\text{C/s}$
- (4) trempe dans l'eau maintenue à 25°C $V_R = 220^\circ\text{C/s}$

V_R désigne la vitesse moyenne de refroidissement entre 380 et 250°C .

Par contre, les courbes de la figure XXIX montrent que la trempe à l'eau ($V_R = 220^\circ\text{C/s}$) suffit pour conserver, à la température ordinaire, l'état d'ordre à grande distance atteint à la température d'équilibre (24).

C'est ainsi que nous avons pu tracer, sur la figure XXX, la courbe réelle de variations du paramètre $\underline{S}$ en fonction de la température

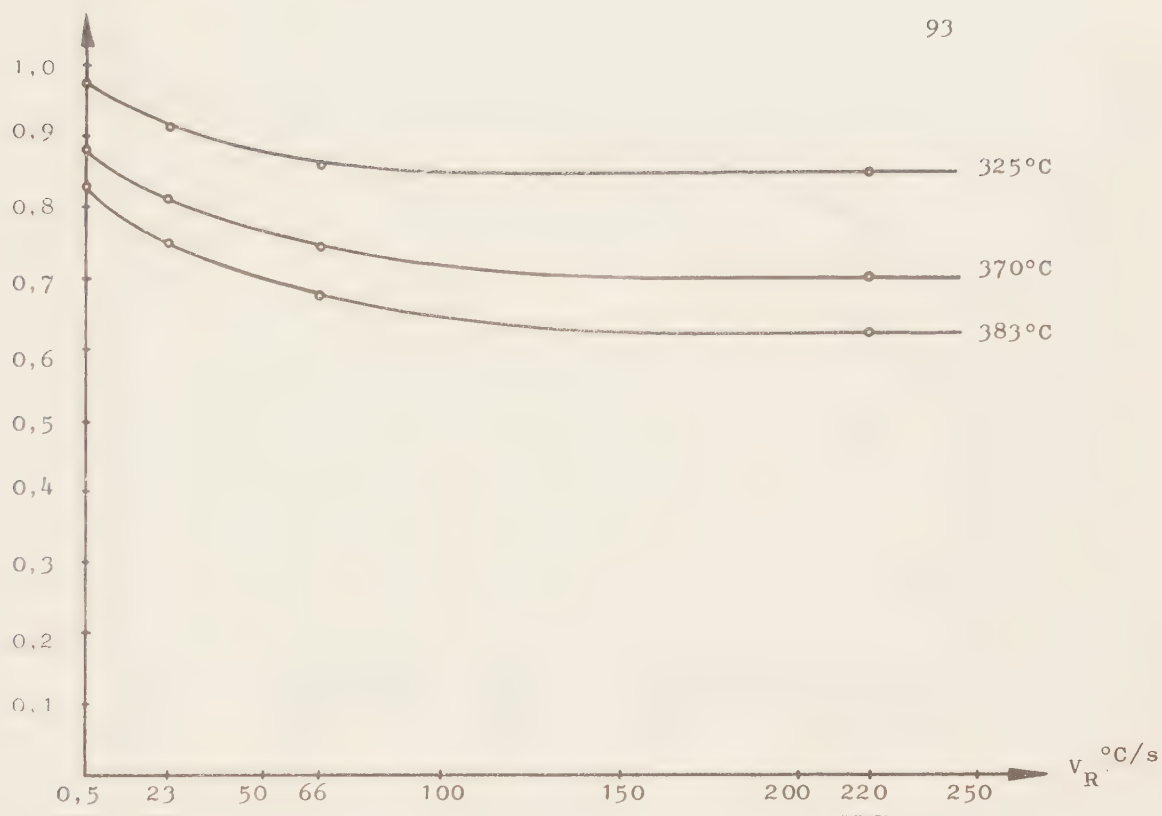


Figure XXIX

Influence de la vitesse de refroidissement réalisée au cours de la trempe sur le paramètre d'ordre S de la phase ordonnée AuCu_3I .

qui n'est en fait que la courbe de la figure XXVIII qui correspond à une vitesse de refroidissement de 220°C/s que nous venons de montrer être suffisante. Par ailleurs, nous avons pu vérifier cette courbe en effectuant, à l'aide de la chambre de diffraction des rayons X aux températures élevées, des mesures du degré d'ordre aux températures d'équilibre. Les points ainsi obtenus se placent très bien sur cette courbe.

La figure XXVIII montre que lorsque la vitesse de refroidissement est nettement inférieure à 220°C/s , on obtient, à une température donnée, un degré d'ordre à grande distance S trop élevé qui s'est établi par transformation monophasée de l'alliage au cours du refroidissement. C'est ce phénomène d'exaltation, au cours du refroidissement, de l'intensité des raies de surstructure d'une phase

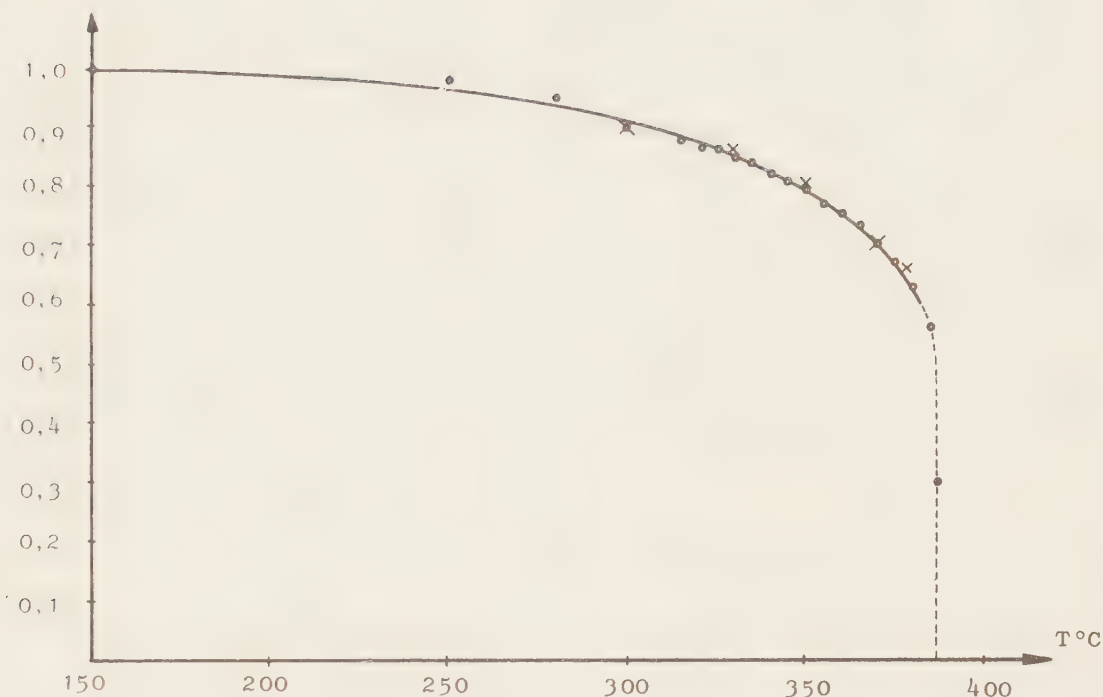


Figure XXX

Courbe de variations du paramètre d'ordre à longue distance S de la phase ordonnée AuCu_3I en fonction de la température d'équilibre.

- valeurs mesurées sur échantillon trempé à l'eau $V_R = 220^\circ\text{C/s}$.
- × valeurs obtenues par mesure d'intensité des rayons X diffractés dans les conditions mêmes de l'équilibre.

ordonnée qui a permis à L. Rimlinger (25) de mettre en évidence la phase Fe_3Al des alliages fer-aluminium à des températures où ses raies de surstructure sont, à l'équilibre, très faibles. Keating et Warren (26) ont donné une courbe de variations du degré d'ordre en fonction de la température qui se place au voisinage de notre courbe qui correspond à la trempe à l'huile c'est-à-dire à une vitesse moyenne de refroidissement de l'ordre de 23°C/s .

Nous avons vu que les résultats obtenus, aussi bien à la composition équiatomique AuCu pour le binaire or-cuivre que sur les alliages ternaires or-cuivre-nickel qui dérivent de cette composition, ne sont pas en contradiction avec le fait que la transformation est

thermodynamiquement du premier ordre.

Par contre, dans le cas de AuCu_3 , la variation de la grandeur intensive $\underline{S}$, en fonction de la température, ne présente aucune discontinuité à la température généralement admise comme température critique. De la même manière, la variation de l'enthalpie de mise en ordre de cet alliage avec la température devait subir, à la même température, une discontinuité. Or, les mesures calorimétriques de J. Hertz (7) ne mettent pas en évidence une telle discontinuité. Tout comme le paramètre d'ordre $\underline{S}$, l'enthalpie de mise en ordre varie d'une façon continue avec la température. On observe cependant une augmentation de pente très nette des courbes entre 380 et 388°C. Bien que les variations de $\underline{S}$ et de ΔH en fonction de la température soient très rapides entre 380 et 388°C, les différentes mesures calorimétriques ou de diffraction sont parfaitement reproductibles (aux légères erreurs d'expériences près) et il ne semble pas qu'on puisse interpréter la continuité de ces courbes par des incertitudes et des imprécisions expérimentales.

Nous avons montré par contre (21) que ces résultats s'interprètent en considérant que la transformation $\alpha \rightleftharpoons \text{I}$ se fait par l'intermédiaire d'une zone biphasée $\alpha + \text{I}$. Comme les phases $\underline{\alpha}$ et I ont des paramètres cristallins très voisins ou identiques, la preuve de la présence de la phase $\underline{\alpha}$ ne peut se faire que par mesure de la diffusion des rayons X sur le fond continu du diagramme. En effet, les raies de surstructure de la phase I ont une intensité sensible à la fois aux variations du paramètre d'ordre et à la variation éventuelle de la concentration volumique de la phase I dans l'alliage. La technique décrite au chapitre III nous permet de mettre en évidence la présence simultanée de la phase $\underline{\alpha}$ et de la phase I entre 383 et 388°C environ. La figure XXXI montre l'évolution du profil des intensités diffusées entre 8 et 26°(θ) pour des alliages trempés respectivement depuis 250°C, 378°C, 383°C, 386°C et 389°C.

Ces profils b, c, d s'écartent de plus en plus de celui qui correspond à la phase ordonnée I : l'intensité diffusée en dehors des pics (100) (110) (111) de réflexion sélective est très élevée ; les pieds de ces trois pics présentent une dissymétrie très importante dans la région où le fond continu est très intense (pic (100)) et plus faible lorsqu'on s'éloigne du maximum de diffusion (pic (111)). Ces écarts s'expliquent par le fond continu de diffusion dû à la phase $\underline{\alpha}$ désordonnée. Il faut remarquer que les raies de surstructure ne présentent aucun élargissement corrélatif

aux modifications du fond continu. Ce fait prouve que l'alliage ne subit pas une évolution continue qui l'amènerait de l'état ordonné à grande distance initial (profil a) à l'état ordonné à courte distance (profil b). La transformation $\alpha \rightleftharpoons I$ de l'alliage possédant exactement la composition stoechiométrique AuCu_3 s'effectue suivant un processus biphasé qui intervient dans le domaine de température 383-388°C. Ce résultat est en contradiction avec les résultats antérieurs (26) (27). Il est en parfait accord avec les mesures d'enthalpie de mise en ordre de cet alliage effectuées et interprétées par J. Hertz (7).

Plusieurs théories, notamment celle de Bragg et Williams (5) d'une part, de Cowley (6) de l'autre, décrivent la transformation de l'alliage

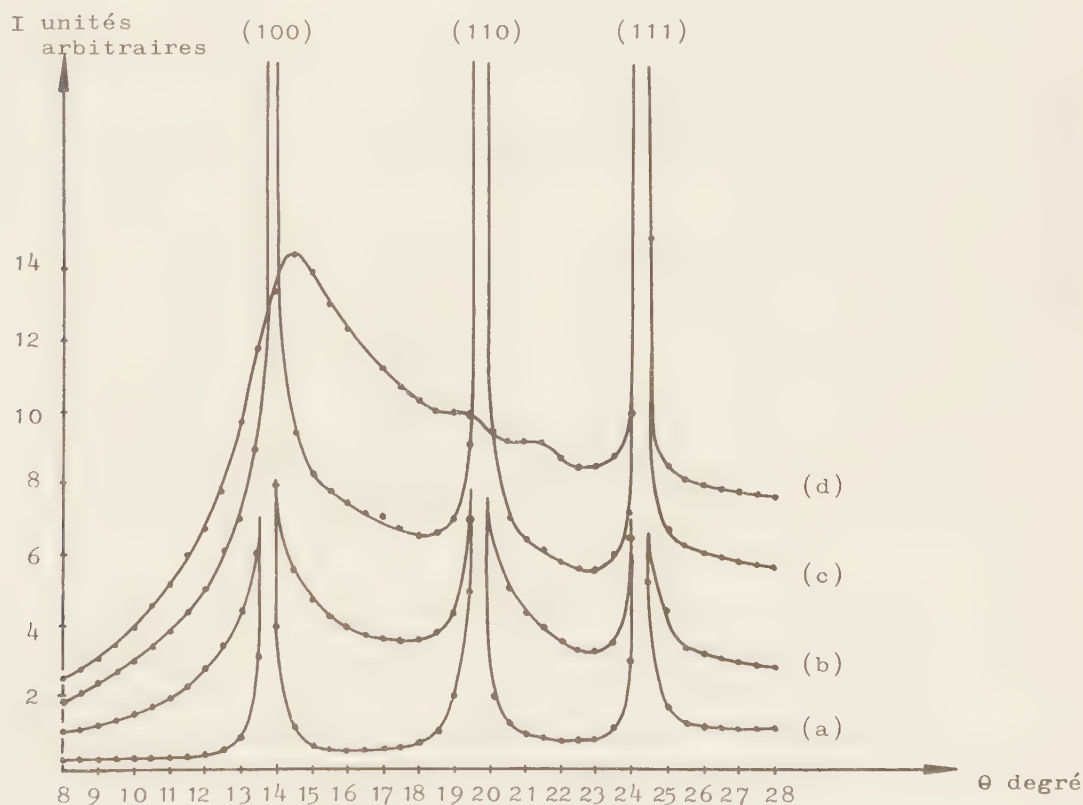


Figure XXXI

Profil de l'intensité des rayons X diffusés entre 8 et 28(°) par une poudre de l'alliage AuCu_3

a) trempé depuis 250 et 378°C - b) trempé depuis 384°C
c) trempé depuis 386°C - d) trempé depuis 389°C.

stoechiométrique AuCu_3 comme un phénomène coopératif qui s'accompagne, juste à la température critique, d'une discontinuité des variables intensives et en particulier du degré d'ordre à grande distance S .

Bragg et Williams prévoient une variation continue de S de 1 à 0,46, puis une chute brutale de 0,46 à 0 alors que Cowley envisage une discontinuité de 0,8 à 0. La plus faible valeur du degré d'ordre qui ait un sens se place, d'après nos mesures, à 0,63. La théorie de Bragg et Williams paraît donc mieux rendre compte de la forme de la courbe $S = f(T)$ que celle de Cowley.

La mise en ordre de l'alliage AuCu_3 s'accompagne d'une diminution du paramètre a de la maille élémentaire cubique. Nous avons pu mettre en évidence cette diminution par des mesures faites à l'aide de la chambre photographique décrite au chapitre I. Nous utilisons le chlorure de sodium comme étalon. Le tableau ci-dessous donne la valeur du paramètre a et la valeur du paramètre d'ordre S mesurés sur des échantillons trempés depuis quelques températures auxquelles l'alliage était mis préalablement en équilibre :

θ °C	$a(\text{\AA})$	S
250	3,746 ₈	0,98
325	3,747 ₅	0,86
350	3,748 ₀	0,78
370	3,748 ₅	0,70
382	3,749 ₀	0,62

La figure XXXII met en évidence une relation linéaire entre le paramètre cristallin a d'un alliage et son degré d'ordre à grande distance S . Il serait cependant utile de confirmer ce résultat en effectuant des mesures de paramètres un peu plus précises en atteignant sûrement 0,0001 $\text{\AA}$. Si cette vérification était bonne, une mesure fine du paramètre cristallin a suffirait pour rendre compte de l'état d'ordre à grande distance de l'alliage stoechiométrique AuCu_3 .

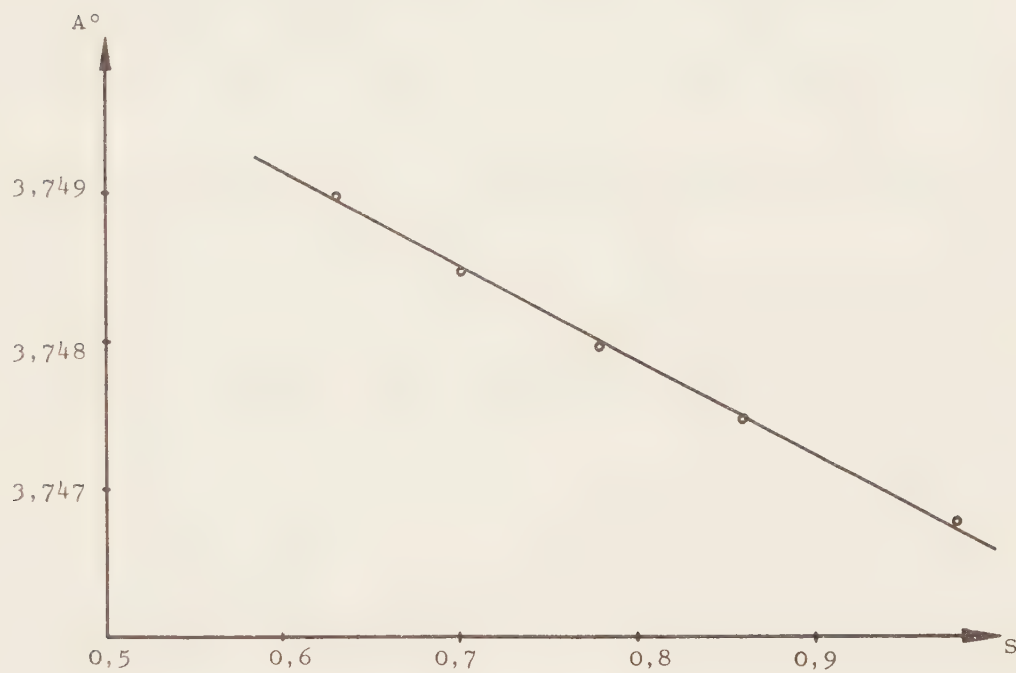


Figure XXXII

Diagramme montrant la relation linéaire qui semble exister entre le paramètre d'ordre à longue distance S de la phase ordonnée AuCu_3I .

CONCLUSIONS

L'ensemble des résultats obtenus permet de dégager un certain nombre de conclusions qui se répartissent en deux catégories : une partie concerne les méthodes d'étude et l'autre la nature des transformations ordre-désordre de certains alliages binaires et ternaires.

Tous nos résultats sont en accord avec les conclusions de A. Pianelli affirmant que ces transformations sont du premier ordre. Nous avons pu montrer ou préciser les points suivants :

1) - Les transitions entre les différentes phases se font, aux compositions stoechiométriques AuCu et AuCu₃, par l'intermédiaire de domaines biphasés du diagramme d'équilibre. Cette transformation biphasée s'accompagne d'une variation importante et continue de l'état d'ordre de la phase ordonnée avec la température d'équilibre.

2) - Pour des teneurs inférieures à 15 at. %, le nickel entre en solution solide avec l'or et le cuivre au voisinage de la composition équiatomique AuCu. L'alliage ternaire se comporte alors comme un pseudo binaire bien que le nickel déstabilise rapidement la phase II (antiphase périodique). Le diagramme d'état de ces alliages ternaires obéit aux règles régissant les diagrammes de phase normaux.

3) - Le mécanisme de la transformation ordre désordre $\alpha \rightleftharpoons I$ est complexe puisque l'on peut envisager trois processus de cinétiques très différentes :

- un processus biphasé que l'on peut retenir facilement par trempe et qui se fait lorsqu'un certain degré d'ordre limite de la phase ordonnée a été atteint.
- une transformation monphasée de la phase ordonnée par variation du paramètre d'ordre à grande distance qui peut être bloquée à la température ordinaire par une trempe assez énergique.
- une transformation monphasée de la phase désordonnée par variation du degré d'ordre à courte distance que nous n'avons pas pu bloquer à la température ambiante par les procédés de refroidissement dont nous disposions.

4) - La transformation $\alpha \rightleftharpoons I$ se fait par un mécanisme biphasé. La mise en ordre se fait par un processus de germination et croissance alors que la mise en désordre se fait par un simple effet de diffusion à courte distance.

Du point de vue méthodologique, nous avons montré :

1) - qu'il est possible de mettre en évidence, dans un mélange de phases, la présence d'une solution solide de substitution désordonnée, par diffusion des rayons X en mesurant l'intensité de fond continu du diagramme Debye-Scherrer. Cette technique prend toute son importance lorsque les méthodes d'études classiques sont impuissantes.

2) - qu'il est possible de suivre simultanément l'évolution d'une transformation par diffraction des rayons X et par analyse thermique différentielle.

3) - Nous avons tenté de déterminer certains paramètres d'ordre à courte distance en mesurant l'intensité de diffusion des rayons X par l'alliage en poudre. Les résultats que nous avons obtenus sont qualitativement en bon accord avec les résultats des mesures calorimétriques. Au cours de la détermination de ces paramètres d'ordre, on doit tenir compte de la différence de taille des atomes qui peut être définie par un paramètre mesurable en même temps que les coefficients d'ordre. Cette technique devra être perfectionnée pour permettre d'atteindre le véritable état d'équilibre de l'alliage désordonné .

BIBLIOGRAPHIE

- (1) A. PIANELLI et P. WEINLAND à paraître
- (2) R.W. JAMES The optical principles of the diffraction of X rays G. Bell and Sons - LTD - London
- (3) KLUG et ALEXANDER X-ray diffraction procedures - Wiley
- (4) JOHANSSON et LINDE Ann. Physik. 78 - 439 - 1925
Ann. Physik. 82 - 452 - 1927
- (5) BRAGG et WILLIAMS Proc. Roy. Soc. (1934) A 145, 699
- (6) COWLEY J.M. J. Applied Physic. 21 (1950) 24
Physical Review vol.77 n°5, 1950
- (7) J. HERTZ C.R. Ac. Sc. 261 (1965) 2098
C.R. Ac. Sc. 261 (1965) 1539
- (8) JAUMOT et SUTCLIFFE Acta Métal. (1954) 2, n° 1, 63
- (9) A. PIANELLI Thèses, Nancy, 1960
C.R. Ac. Sc. 248, (1959) 2475
C.R. Ac. Sc. 248 (1959) 1661
A. PIANELLI et R. FAIVRE C.R. Ac. Sc. 259 (1964) 1829
- (10) M. GANTOIS Acta Métal. 1954, 2, n° 4, 597
- (11) B.W. ROBERTS Acta Métal. 1960, 8, n° 7, 431
- (12) ORR, LUCIAT-LABY et HULTGREN Ann. Physik. (1936)n° 5, 1-36
- (13) JOHANSSON et LINDE J. phys. Soc. Japan (1954) 9
4 - 475
- (14) S. OGAWA et D. WATANABE Acta crystal. (1958), II,
872-875
S. OGAWA, D. WATANABE, H. WATANABE
T. KOMODA
- (15) G. JEHANNO et P. PERIO Journal Phys. et du Rad. 1962
G. JEHANNO Thèses, Orsay
- (16) M. GANTOIS C.R. Ac. Sc. 256 (1963) 3629
- (17) M. GANTOIS C.R. Ac. Sc. 257 (1963) 2104
- (18) B.E. WARREN, AVERBACH, ROBERTS Journal of App. Phys. 22, (1951)
n° 12
- (19) J. HERTZ communication privée
- (20) G. BECK
- (21) M. GANTOIS C.R. Ac. Sc. 261 (1965) 1543
- (22) M. GANTOIS, A. PIANELLI et R. FAIVRE C.R. Ac. Sc. 260 (1965) 3643
- (23) BORELIUS J. Inst. Met. 74, 17 (1948)
O. KALLBECK, NYSTROM, BORELIUS Ingen Vertenkakad. handl. 157,
1 (1941)
- (24) M. GANTOIS et A. PIANELLI C.R.Ac. Sc. 256 (1963) 3995
- (25) L. RIMLINGER Thèses, Nancy, 1965
C.R. Ac. Sc. 260 (1965) 148
C.R. Ac. Sc. 260 (1965) 500

- (26) D.T. KEATING et B.E. WARREN J. Appl. Phys. 22 (1951) 286
- (27) WILCHINKY J. Appl. Phys. 15 (1944) 806
- (28) B.E. WARREN Trans. of the Metallurgical society
of AIME - 1802 - vol 233 (oct. 1965)

APPENDICE n° I

Interprétation du diagramme de diffraction des rayons X par une poudre d'une solution solide binaire de substitution.

I - Interprétation du diagramme de poudre par la théorie de Debye (1)

Considérons un réseau cristallin contenant N atomes de facteurs de diffusion f_u et dont les positions dans le réseau sont définies à partir d'une origine arbitraire par les vecteurs $\vec{x}_u$. Plaçons ce réseau sur le trajet d'un faisceau de rayons X monochromatique et appelons $\vec{S}_0$ et $\vec{S}$ les vecteurs unitaires dirigés respectivement dans la direction d'incidence et dans une direction d'observation. Dans la direction d'observation, l'amplitude de l'onde résultant de l'addition des N ondes réémises par les N atomes s'écrit :

$$A_{(s)} = \sum_1^N f_u \cdot \exp - i\vec{k} \cdot \vec{x}_u \quad \text{où } \vec{k} = 2\pi \vec{s}$$

$$\vec{s} = \frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda}$$

L'intensité des rayons X réémise dans cette direction peut donc s'écrire :

$$I_{N(s)} = \left| A_{(s)} \right|^2 = A_{(s)} \cdot A_{(s)}^*$$

$$I_{N(s)} = \sum_1^N f_u \cdot \exp - i\vec{k} \cdot \vec{x}_u \cdot \sum_1^N f_v \cdot \exp i\vec{k} \cdot \vec{x}_v$$

$$= \sum_1^N \sum_1^N f_u \cdot f_v \exp - i\vec{k} \cdot (\vec{x}_u - \vec{x}_v)$$

On considère séparément, dans cette double somme, d'une part $\sum_1^N f_u^2$ somme des N termes pour lesquels $u = v$ et d'autre part les $N(N - 1)$ termes pour lesquels $u \neq v$.

Ces $N(N - 1)$ termes peuvent être groupés par couples de deux imaginaires conjugués et l'on peut écrire, pour chacun de ces couples, que l'intensité réémise est égale à :

$$f_u \cdot f_v \left[\cos \vec{k} \cdot (\vec{x}_u - \vec{x}_v) + \cos \vec{k} \cdot (\vec{x}_v - \vec{x}_u) \right]$$

donc

$$I_{N(s)} = \sum_1^N f_u^2 + \sum_{u \neq v} \sum f_u \cdot f_v \cos (\vec{k} \cdot \Delta \vec{x})$$

Nous considérons un échantillon de poudre idéal dans lequel les cris-

tallites ont, par rapport au faisceau incident, des orientations réparties au hasard. Dans une direction donnée, on observe donc une intensité diffusée moyenne qui est due à la contribution de tous les cristallites. Cette intensité est la moyenne de $I_{N(s)} \rightarrow$ pour toutes les orientations relatives des vecteurs $\vec{k}$ et $\vec{\Delta x}$. Le calcul de cette moyenne donne :

$$\overline{\cos \vec{k} \cdot \vec{\Delta x}} = \frac{\sin k \cdot \Delta x}{k \cdot \Delta x} \quad \text{d'où}$$

$$\overline{I_{(N)}} = \sum_1^N \sum_1^N f_u \cdot f_v \frac{\sin k \cdot \Delta x}{k \cdot \Delta x} \quad (\text{formule de Debye})$$

II - Etude du diagramme de poudre d'une solution de substitution (2) (3')

Comme nous l'avons fait au chapitre II, nous considérons que, dans chaque cristallite, un atome a m_1 voisins situés à la distance r_1 , m_2 à la distance r_2 , m_i à la distance r_i . On peut donc écrire :

$$\overline{I_N} = \sum_i m_i \overline{f_o f_i} \frac{\sin k r_i}{k r_i}$$

Il suffit donc d'évaluer la moyenne $\overline{f_o f_i}$ ce que l'on peut faire en utilisant les paramètres d'ordre à courte distance de Cowley définis au chapitre II. Rappelons

$$\alpha_i = 1 - \frac{p_A i}{C_B} = 1 - \frac{p_B i}{C_A}$$

Appelons $\bar{f}$ le facteur de diffusion moyen des noeuds du réseau direct. On peut aussi le considérer comme le facteur de diffusion d'un atome fictif défini, pour la composition moyenne de l'alliage considéré, par :

$$\bar{f} = C_A f_A + C_B f_B$$

On peut donc écrire :

$$\left. \begin{aligned} f_o &= \bar{f} + \Delta f_o \\ f_i &= \bar{f} + \Delta f_i \end{aligned} \right\} \text{ donc } \overline{f_o f_i} = \overline{(\bar{f} + \Delta f_o)(\bar{f} + \Delta f_i)}$$

Effectuons $\overline{f_o f_i} = \bar{f} \cdot \bar{f} + \bar{f} \cdot \overline{\Delta f_o} + \bar{f} \cdot \overline{\Delta f_i} + \overline{\Delta f_o \cdot \Delta f_i}$
 or, par définition de la valeur moyenne $\overline{\Delta f_o} = \overline{\Delta f_i} = 0$ donc

$$\overline{f_o f_i} = |\overline{f}|^2 + \overline{\Delta f_o} \cdot \overline{\Delta f_i} = |\overline{f}|^2 + P_m$$

Le premier terme représente l'intensité diffractée par une poudre formée de cristallites dont le réseau serait constitué par des atomes fictifs de facteur de diffusion $\overline{f}$. Il nous donne donc l'intensité des raies fondamentales du cliché de diffraction. Cette intensité vaut :

$$\sum_i m_i (C_A f_A + C_B f_B)^2 \frac{\sin kr_i}{kr_i}$$

Le deuxième terme P_m peut se mettre sous la forme :

$$P_m = (f_o - \overline{f}) (f_i - \overline{f})$$

Calculons sa valeur en fonction des paramètres d'ordre α_i .

1) o ou i sont des atomes A

$$f_{o,i} - \overline{f} = f_A - (C_A f_A + C_B f_B)$$

2) o ou i sont des atomes B

$$f_{o,i} - \overline{f} = f_B - (C_A f_A + C_B f_B)$$

On peut alors dresser le tableau suivant :

Nature des couples d'atomes	Proportions des couples	Contribution de chaque couple au terme P_m
AA	$N_{AA} = C_A(1 - p_A)$	$C_B^2 (f_A - f_B)^2$
AB	$N_{AB} = C_A p_A$	$- C_A C_B (f_A - f_B)^2$
BA	$N_{BA} = C_B p_B$	$- C_A C_B (f_A - f_B)^2$
BB	$N_{BB} = C_B(1 - p_B)$	$C_A^2 (f_A - f_B)^2$

P_m s'exprime pour chaque couche d'atomes de rayon r_i et dont le centre est un atome choisi arbitrairement :

$$P_m = (f_A - f_B)^2 \underbrace{\left[N_{AA} C_B^2 + N_{BB} C_A^2 - N_{AB} C_A C_B - N_{BA} C_A C_B \right]}_{(1)}$$

Explicitons (I), il vient :

$$C_A C_B^2 (1 - p_A) + C_B C_A^2 (1 - p_B) - C_A^2 C_B p_A - C_B^2 C_A p_B =$$

$$C_A C_B (C_A + C_B) - p_A C_A C_B (C_B + C_A) - p_B C_A C_B (C_A + C_B)$$

Comme $C_A + C_B = 1$, par définition, il reste :

$$(I) = C_A C_B (1 - p_A - p_B)$$

$$\text{Comme } \alpha = 1 - \frac{p_A}{C_B} = 1 - \frac{p_B}{C_A}$$

$$\left. \begin{array}{l} C_B \alpha = C_B - p_A \\ C_A \alpha = C_A - p_B \end{array} \right\} (C_A + C_B) \alpha = C_A + C_B - p_A - p_B$$

$$\alpha = 1 - p_A - p_B$$

$$\text{donc } (I) = C_A C_B \alpha \quad \text{et } P_m = C_A C_B (f_A - f_B)^2 \alpha_i$$

On obtient ainsi le second terme intervenant dans l'intensité $\bar{I}_{(N)}$ soit

$$I_D = C_A C_B (f_A - f_B)^2 \sum_i m_i \alpha_i \frac{\sin k r_i}{k r_i}$$

trouvé par une voie un peu différente au chapitre II.

(1) R.W. JAMES

The optical principles of the diffraction of x-rays - London G. Bell and Sons - LTD

(2) A. GUINIER

Théorie et technique de la radiocristallographie - Dunod.

(3) WILCHINSKI

Journal of Appl. Physic. 15 (1944) 806

APPENDICE n° II

Effet simultané de l'ordre à courte distance et de la différence de taille des deux atomes sur la diffusion des rayons X par les solutions solides binaires de substitution

La démonstration faite chapitre II et appendice n° I pour évaluer l'intensité des rayons X diffusés par une poudre de solution solide de substitution suppose que les atomes sont exactement aux noeuds du réseau, ce qui revient à dire que tout atome d'une couche i se trouve à la même distance r_i de l'atome choisi arbitrairement comme origine. On néglige ainsi complètement le fait que, s'il existe des différences de taille notables entre les atomes, les distances des plus proches voisins, et, dans une moindre mesure, des voisins plus éloignés, peuvent s'écarter plus ou moins notablement, positivement ou négativement suivant la nature du couple d'atomes considéré, de la valeur moyenne r_i . Warren, Averbach et Roberts (3) ont montré que ces différences de position provoquent une modulation de l'intensité de diffusion des rayons X. Cette modulation ne peut être interprétée que si l'on tient compte de la double influence du facteur de taille et des paramètres d'ordre à courte distance. Ecrivons l'intensité diffusée par la solution solide sous la forme générale :

$$I_{N(\vec{s})} = \sum_1^N \sum_1^N f_u \cdot f_v \exp i\vec{k} \cdot (\vec{x}_u - \vec{x}_v)$$

Pour tenir compte de la différence de taille des atomes, exprimons $(\vec{x}_u - \vec{x}_v)$ à partir des distances interatomiques moyennes $(\overline{\vec{x}_u - \vec{x}_v})$ que l'on peut atteindre à partir des paramètres cristallins. Cette distance moyenne $\overline{\vec{x}_u - \vec{x}_v}$ représente la distance entre deux atomes situés aux extrémités des vecteurs $\vec{x}_u$ et $\vec{x}_v$; elle est indépendante de la nature des atomes u et v si tous ces atomes ont la même taille.

Exprimons $\vec{x}_u - \vec{x}_v$ en fonction de $\overline{\vec{x}_u - \vec{x}_v}$:

$$\vec{x}_u - \vec{x}_v = \overline{\vec{x}_u - \vec{x}_v} (1 + \epsilon_{uv})$$

ϵ_{uv} est un nombre petit, positif ou négatif suivant la nature du couple.
On peut donc écrire :

$$I_{N(\vec{s})} = \sum_1^N \sum_1^N f_u \cdot f_v \exp i\vec{k} \cdot \overline{(\vec{x}_u - \vec{x}_v)} (1 + \epsilon_{uv})$$

puisque ϵ_{uv} est petit, on peut exprimer $I_N(\vec{s})$ sous la forme suivante :

$$I_N(\vec{s}) = \sum_1^N \sum_1^N f_u f_v \exp i \vec{k} \cdot (\vec{x}_u - \vec{x}_v) + \sum_1^{NN} \sum_1^{NN} f_u \cdot f_v \left[1 + i k \epsilon_{uv} (\vec{x}_u - \vec{x}_v) \right] \exp i \vec{k} \cdot (\vec{x}_u - \vec{x}_v)$$

En séparant les termes pour lesquels $u = v$ et en groupant les autres par couples de deux imaginaires conjuguées, il vient :

$$I_N(\vec{s}) = \sum_1^N \sum_1^N f_u \cdot f_v \cos \vec{k} \cdot \vec{\Delta x} - \sum_1^N \sum_1^{NN} f_u \cdot f_v \vec{k} \cdot \vec{\Delta x} \cdot \epsilon_{uv} \cdot \sin \vec{k} \cdot \vec{\Delta x}$$

Evaluons $I_N(\vec{s})$ dans le cas de la solution solide de substitution AB en considérant indépendamment les termes tels que $u = v$. Il vient :

$$I_N(\vec{s}) = N(C_A f_A^2 + C_B f_B^2) + \sum_{u \neq v}^{NN} \sum_1^{NN} \left\{ C_A f_A \left[(1-p_A) f_A + p_A f_B \right] + C_B f_B \left[(1-p_B) f_B + p_B f_A \right] \right\} \cos \vec{k} \cdot \vec{\Delta x} \\ + \sum_{u \neq v}^{NN} \sum_1^{NN} \vec{k} \cdot \vec{\Delta x} \left\{ C_A f_A \left[(1-p_A) \epsilon_{AA} f_A + p_A \epsilon_{AB} f_B \right] + C_B f_B \left[(1-p_B) \epsilon_{BB} f_B + p_B \epsilon_{BA} f_A \right] \right\} \sin \vec{k} \cdot \vec{\Delta x}$$

En ajoutant puis en retranchant le terme

$$\sum_1^{NN} (C_A f_A + C_B f_B)^2 \cos \vec{k} \cdot \vec{\Delta x}$$

on peut écrire, si on considère qu'à chaque vecteur $\vec{\Delta x}$ correspond une seule valeur de ϵ_{AA} , une seule valeur de ϵ_{BB} et une seule valeur de ϵ_{AB} (voir chapitre III) :

$$I_N(\vec{s}) = \sum_1^{NN} \sum_1^{NN} (C_A f_A + C_B f_B)^2 \cos \vec{k} \cdot \vec{\Delta x} + \sum_1^{NN} \sum_1^{NN} C_A C_B (f_A - f_B)^2 \left[\alpha_{uv} \cos \vec{k} \cdot \vec{\Delta x} - \beta_{uv} \vec{k} \cdot \vec{\Delta x} \sin \vec{k} \cdot \vec{\Delta x} \right]$$

avec
$$\beta_{uv} = \left(\frac{1}{w-1} \right)^2 \left[\left(\frac{C_A}{C_B} + \alpha_{uv} \right) \epsilon_{AA} + 2(1 - \alpha_{uv}) w \epsilon_{AB} + \left(\frac{C_B}{C_A} + \alpha_{uv} \right) w^2 \epsilon_{BB} \right]$$

avec
$$w = \frac{f_A}{f_B}$$

Si l'on remarque que la moyenne des distances interatomiques entre les atomes constituant une couche i et l'origine, est égale à la distance r_i moyenne calculée à partir des paramètres cristallins, on peut écrire :

$$C_A (1 - p_A) r_{AA_i} + (C_A p_A + C_B p_B) r_{AB_i} + C_B (1 - p_B) r_{BB_i} = r_i$$

d'où
$$C_A (1 - p_A) (1 + \epsilon_{AA}) + (C_A p_A + C_B p_B) (1 + \epsilon_{AB}) + C_B (1 - p_B) (1 + \epsilon_{BB}) = 1$$

β_{uv} devient alors :

$$\beta_{uv} = \frac{f_A}{f_A - f_B} \epsilon_{AA} \left(\frac{C_A}{C_B} + \alpha_{uv} \right) + \frac{f_B}{f_B - f_A} \epsilon_{BB} \left(\frac{C_B}{C_A} + \alpha_{uv} \right)$$

Exprimons l'intensité diffusée par une poudre de cette solution solide de

substitution. Nous considérons d'abord que, dans chaque cristallite, un atome est entouré de m_1 voisins à la distance r_1 , m_i à la distance r_i . Puis nous évaluons la valeur moyenne I_N de $I_{N(s)}$ en considérant que tous les vecteurs $\vec{r}_i$ prennent, avec une égale probabilité, toutes les orientations relatives possibles avec le vecteur $\vec{k}$.

$$\overline{\cos \vec{k} \cdot \vec{r}_i} = \frac{\sin kr_i}{kr_i}$$

$$\overline{\vec{k} \cdot \vec{r}_i \cdot \sin \vec{k} \cdot \vec{r}_i} = \frac{\sin kr_i}{kr_i} - \cos k r_i$$

d'où

$$I_N = N \left[\sum_i m_i (C_A f_A + C_B f_B)^2 \frac{\sin kr_i}{kr_i} + \sum_i m_i \alpha_i C_A C_B (f_A - f_B)^2 \frac{\sin kr_i}{kr_i} - \sum_i m_i \beta_i C_A C_B (f_A - f_B)^2 \left[\frac{\sin kr_i}{kr_i} - \cos kr_i \right] \right]$$

Dans cette formule, le premier terme donne l'intensité des raies normales, le second la partie du fond continu dûe au désordre de substitution et le troisième celle qui est dûe au désordre de position entraîné par la différence de taille des atomes.

DEUXIEME THESE

Proposition donnée par la Faculté :

LE BERYLLIUM DUCTILE.

Vu et approuvé

Nancy, le Février 1966

Le Doyen de la Faculté des
Sciences

J. AUBRY

Vu et permis d'imprimer

Nancy, le Février 1966

Le Recteur de l'Académie,
Président du Conseil de
l'Université

P. IMBS

